

Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

Sección de Ingeniería Química



**HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA
DE CLOROMETANOS EN FASE GAS
MEDIANTE CATALIZADORES
METÁLICOS SOPORTADOS SOBRE
CARBÓN ACTIVO**

Ariadna Álvarez Montero

Madrid, 2012

Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

Sección de Ingeniería Química



**HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA
DE CLOROMETANOS EN FASE GAS
MEDIANTE CATALIZADORES
METÁLICOS SOPORTADOS SOBRE
CARBÓN ACTIVADO**

MEMORIA

que para optar al grado de

Doctor en Químicas

Presenta

Ariadna Álvarez Montero

Madrid, 2012

Dña. Luisa María Gómez Sainero, Profesora Titular de Universidad y D. Juan José Rodríguez Jiménez, Catedrático de Universidad, ambos profesores de la Sección Departamental de Ingeniería Química y pertenecientes al Departamento de Química-Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid.

HACEN CONSTAR: que el presente trabajo, titulado: “Hidrodecloración catalítica de Clorometanos en fase gas mediante catalizadores metálicos soportados sobre Carbón Activo”, presentado por Dña. M^a Ariadna Álvarez Montero, ha sido realizado bajo su dirección, en los laboratorios de la Sección de Ingeniería Química, en la Universidad Autónoma de Madrid y que, a su juicio, reúne los requisitos para ser presentado como Tesis Doctoral.

Y para que conste a efectos oportunos, firmamos el presente informe en Madrid a 29 de noviembre de dos mil once.

Luisa María Gómez Sainero

Juan José Rodríguez Jiménez

"La gratitud en silencio no sirve a nadie"

(Gladys Bronwyn Stern)

Quiero, en primer lugar, expresar mi más sincero agradecimiento a la *Dra. Luisa M^a Gómez Sainero* y al *Dr. Juan José Rodríguez Jiménez* por haberme dado la oportunidad de trabajar en este grupo. Gracias por vuestra ayuda y apoyo a lo largo de estos años, tanto a nivel profesional como personal, porque sin ellos no habría sido posible la elaboración de esta Tesis.

Siempre he oído que los comienzos son difíciles, pero yo encontré aquí gente que me facilitó las cosas al principio y que siguen facilitándomelas. Por todo lo que me enseñáis cada día, porque hacéis que las horas que paso aquí sean mucho más llevaderas, quiero dar las gracias a todos y cada uno de mis compañeros de la *Sección de Ingeniería Química de la UAM*.

Zahara, Elena y Víctor, estuvisteis conmigo al principio y seguíis conmigo al final, por eso no puedo dejar pasar la oportunidad de agradecerlos, de forma especial, toda vuestra ayuda. A mi compañero de despacho, *Jorge*, que aunque llegaste después, has sido uno de mis pilares fundamentales en esta última etapa. Pero sobre todo, quiero daros las gracias porque además de compañeros, sois amigos, por todos esos grandes momentos que hemos pasado y que espero seguiremos pasando.

A la gente del laboratorio y de la planta con los que tan buenos ratos he pasado. Gracias *Sonia* por todo el tiempo que has perdido escuchándome y los consejos que tan útiles fueron siempre. No me olvido de las personas que compartieron conmigo mi etapa en la "pecera", *María, Gema y Maca*, muchísimas gracias por todas las conversaciones, risas, viernes tontos, jueves nucleares...por todos los buenos ratos que pasamos tanto dentro como fuera de esa pecera.

A mis compañeros de los cafés y de la hora de comer, y a todos con los que he compartido aunque sólo sea un pequeño momento. *Luisa, Montse, Juan, Casas, Ángel, Carol, Fran, Carmen, Asun...GRACIAS A TODOS*.

A *Ángel Linares* y *Semih Eser* por su acogida en sus ciudades y universidades, estancias que tanto me han aportado a nivel profesional y personal, *GRACIAS*.

No sólo tengo mucho que agradecer a la gente que apareció en mi vida cuando comencé esta etapa y a los que me han prestado su ayuda para realizar esta Tesis, sino a todos aquellos que me han ayudado a llegar hasta aquí.

Gracias a toda mi familia por su constante interés y por sus ánimos. A mis padres, *Herminio* y *Cari*, gracias por enseñarme que las cosas que se consiguen con esfuerzo merecen más la pena. A *Silvia* y *Néstor*, mis hermanos, y a *Ruth* y *César*, mis otros hermanos, gracias por ser además mis amigos. A mis abuelos, *Brígida* y *Julián*, y a mi tía *Transi*, a mis tíos *Heli* y *Choni*, *Paco*, *Nieves* y *Mario*, y a mis primos, *Nadia*, *Sara*, *Mario* y *Albano*, y a *Javi*, gracias por vuestro cariño, por apoyarme y animarme desde el primer momento y hasta el final, porque vosotros sois los que me habéis sufrido. A mis abuelos *Quico* y *Heliodora*, y a mi tío *Cuqui*, a los que adoré y sigo adorando, y que sé que han estado conmigo todos estos años.

Gracias a mis amigos, los de siempre y los de ahora. *Ana* y *Óscar*, *Ana* y *Javier*, *Silvia* y *Luis* y *Clara* y *Sergio*, que sois mi segunda familia y así me lo habéis demostrado siempre. A *Mónica*, amiga desde siempre y un gran apoyo desde que llegué a Madrid. A los *Montero* y a los "*Zerdos*". A todos, porque habéis conseguido que todo esto fuera más llevadero fuera.

No puedo olvidarme de la gente que hizo que llegara aquí, mis jefes y compañeros de la Universidad de Salamanca. A *Alfonso* y *Rosa* por darme la oportunidad de conocer este mundo y a mis compañeros de laboratorio, *Pablo*, *Maria*, *Roberto*, *Andrés*, *Quique* y *Rodri*, con los que tan buenos ratos pasé en las horas de laboratorio durante el año de tesina.

A todas esas personas que han estado en mi vida y que ahora ya no están, de las que he aprendido tantas cosas.

"No puedo responder otra cosa que gracias y gracias"

(William Shakespeare)

La realización del presente trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico prestado a través de los proyectos CTQ2005-07579 y CTM2008-04751 del Ministerio de Ciencia e Innovación, y a la concesión de la beca de Formación de Personal Investigador (FPI 2006) cofinanciada por el Fondo Social Europeo.

ÍNDICE

INDICE

OBJETIVO	19
RESUMEN.....	25
1. INTRODUCCIÓN.....	37
1.1. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES CLORADOS	38
1.1.1. <i>Clorometanos.....</i>	<i>43</i>
1.2. PROCEDIMIENTOS DE REDUCCIÓN DE CONTAMINANTES ORGANOCLORADOS EN CORRIENTES GASEOSAS	53
1.2.1. <i>Tratamientos no destructivos.....</i>	<i>55</i>
1.2.2. <i>Tratamientos destructivos.....</i>	<i>57</i>
1.3. HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA (HDC) PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES GASEOSOS CONTAMINADOS CON COMPUESTOS ORGANOCLORADOS	63
1.3.1. <i>Hidrodechloración catalítica de clorometanos: Antecedentes y estado actual</i>	<i>64</i>
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	79
2.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	79
2.1.1. <i>Materiales.....</i>	<i>79</i>
2.1.2. <i>Método de preparación.....</i>	<i>81</i>
2.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	83
2.2.1. <i>Análisis Textural.....</i>	<i>85</i>
2.2.2. <i>Composición Química</i>	<i>85</i>
2.2.3. <i>Análisis Superficial.....</i>	<i>86</i>
2.2.4. <i>Dispersión metálica.....</i>	<i>89</i>
2.2.5. <i>Análisis Estructural</i>	<i>91</i>
2.3. ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA	92
2.3.1. <i>Instalación de Hidrodechloración.....</i>	<i>92</i>

2.3.2. Procedimiento Experimental.....	96
2.3.3. Sistema de análisis de gases	98
2.3.4. Expresión de los Resultados.....	100
3. HDC DE CLOROMETANOS CON CATALIZADORES DE Pd SOPORTADOS SOBRE CARBÓN ACTIVO	103
3.1 HDC CON EL CATALIZADOR PREPARADO CON PdCl ₂	104
3.1.1. Efecto de las condiciones de operación.	104
3.1.2. Esquema de reacción	111
3.1.3. Estabilidad del catalizador	115
3.2. INFLUENCIA DEL PRECURSOR DE Pd	129
3.3. ESTUDIO CINÉTICO	135
3.3.1. Modelo cinético.....	137
4. EVALUACIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS SOBRE CARBÓN ACTIVO EN LA HDC DE DCM	171
4.1. ACTIVIDAD CATALÍTICA	172
4.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES EN RELACIÓN CON SU ACTIVIDAD.....	179
5. HDC DE DCM CON CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS SOBRE CARBÓN ACTIVO.....	197
5.1. ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR.....	198
5.2. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.....	208
5.2.1. Temperatura de reducción.....	208
5.2.2. Contenido de Pt.....	214
5.2.3. Carbón activo soporte.....	220
5.3. ANÁLISIS DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN.....	232
5.3.1. Tiempo espacial	232

5.3.2. Relación molar H_2/DCM	235
5.3.3. Concentración inicial de DCM.....	236
5.3.4. Temperatura de reacción.....	238
5.4. ESTUDIO CINÉTICO	240
5.4.1. Etapas físicas	240
5.4.2. Modelo cinético	243
CONCLUSIONES	257
RECOMENDACIONES PARA FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO	265
NOMENCLATURA	269
BIBLIOGRAFÍA	277

OBJETIVO

OBJETIVO

La presente Tesis Doctoral se enmarca en la línea de investigación desarrollada en la Sección de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Madrid sobre el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con compuestos organoclorados

El objetivo general de este trabajo se centra en el estudio de la hidrodecloración catalítica en fase gas de clorometanos (cloroformo, diclorometano y monoclорometano), a bajas concentraciones, utilizando catalizadores de Pd, Pt, Rh y Ru soportados sobre carbón activo granular, con la finalidad de obtener un catalizador activo, estable y selectivo a productos de baja toxicidad.

La consecución del objetivo general descrito se desarrollará a través de los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar la actividad de los catalizadores de Pd/C seleccionados en trabajos anteriores con diclorometano, en la hidrodecloración de monoclорometano, diclorometano y cloroformo, con el fin de poder extender la aplicación de dichos catalizadores al tratamiento de otros clorometanos. Se estudiará el efecto de las condiciones de operación en el proceso y se propondrá un esquema de reacción.
- Analizar las posibles causas de la desactivación de los catalizadores de Pd/C y relacionarla con sus propiedades físico-químicas y la evolución de las mismas con el tiempo en operación.

➤ Estudiar la influencia del compuesto precursor de Pd utilizado para la preparación del catalizador en la actividad y selectividad del mismo.

➤ Estudiar la cinética del proceso, con el fin de disponer de la información necesaria para el diseño del reactor químico y su posible aplicación a escala industrial. A partir de los resultados experimentales de conversión frente a tiempo espacial obtenidos para cada clorometano, se propondrá un mecanismo de reacción, a partir del cual se desarrollarán las ecuaciones cinéticas que permitan predecir la eliminación de monoclorometano, diclorometano y cloroformo.

➤ Evaluar la actividad de catalizadores preparados con otros metales nobles, Pt, Rh y Ru, soportados sobre carbón activo, en la hidrodecloración de diclorometano, con el fin de obtener un sistema catalítico que pudiera mejorar las prestaciones de los catalizadores de Pd/C, en especial la estabilidad. Se caracterizarán sus propiedades físico-químicas a fin de relacionar el comportamiento de los catalizadores con las mismas.

➤ Estudiar la influencia de diferentes condiciones de preparación de los catalizadores de Pt/C (temperatura de reducción del catalizador, contenido metálico y tipo de carbón activo utilizado como soporte) en la hidrodecloración de diclorometano. La influencia de estas variables sobre la actividad de los catalizadores se analizará en relación con las propiedades físico-químicas más significativas del catalizador.

➤ Analizar la influencia de las condiciones de operación (tiempo espacial, relación molar H_2/DCM , concentración de contaminante y temperatura de reacción) en la hidrodecloración catalítica de diclorometano en un reactor de lecho fijo con catalizadores de Pt/C.

➤ Disponer de la información necesaria para el diseño del proceso con el catalizador de Pt/C, estudiando la cinética intrínseca del mismo, previo análisis de las etapas físicas. Una vez establecidas las condiciones que permiten descartar la existencia de limitaciones difusionales, se propondrá un mecanismo de reacción, a partir del cual se desarrollarán las ecuaciones cinéticas que permitan predecir la velocidad de desaparición de diclorometano.

RESUMEN

RESUMEN

La contaminación atmosférica constituye un problema de creciente interés desde mediados del siglo XX, lo que ha provocado el desarrollo de un amplio marco normativo sobre la calidad del aire. Actualmente sigue siendo una amenaza significativa para la salud pública y el medioambiente. A partir del Protocolo de Montreal (1987), relativo a sustancias que agotan la capa de ozono, se ha desarrollado una legislación cada vez más estricta en lo que se refiere a las emisiones a la atmósfera de disolventes halogenados. Por esta razón, se ha incrementado la demanda de métodos efectivos para la eliminación y tratamiento de estos compuestos. Dentro de las diferentes tecnologías que se están desarrollando en los últimos años con este fin se encuentra la hidrodecloración catalítica (HDC). Esta técnica permite emplear unas condiciones de operación relativamente suaves y conduce a compuestos menos tóxicos que en la incineración, la técnica más empleada hasta la actualidad.

En trabajos anteriores del grupo de investigación se obtuvieron buenos resultados de actividad y selectividad a productos no clorados en la hidrodecloración de diclorometano (DCM) con catalizadores de Pd soportado sobre carbón activo (Pd/C). Sin embargo, estos catalizadores sufrieron una importante desactivación, haciendo difícil su uso a escala industrial.

En este trabajo se ha ampliado el estudio de los catalizadores de Pd/C a la hidrodecloración catalítica de otros compuestos organoclorados, como son el cloroformo (TCM) y el monoclorometano (MCM). Además, se ha realizado el estudio de

diferentes catalizadores con otras fases activas (Pt, Rh y Ru), con el fin de buscar catalizadores más estables. Los ensayos de actividad se realizaron en un reactor de lecho fijo, de cuarzo, integrado en un equipo automatizado que permite controlar las condiciones de operación (presión y temperatura) y los caudales de alimentación.

En primer lugar, se comparó la reactividad de los tres clorometanos (mono-, di- y triclorometano) y se estudió la influencia de las condiciones de operación en la eficacia del proceso: tiempo espacial ($0,08\text{-}1,73\text{ kg.h.mol}^{-1}$) y temperatura de reacción ($150\text{-}250\text{ }^{\circ}\text{C}$). Los ensayos se llevaron a cabo con un catalizador de Pd/C preparado a partir de cloruro de paladio, con un contenido metálico del 1%.

Los resultados obtenidos mostraron un aumento de la reactividad conforme aumenta el número de átomos de Cl del clorometano ensayado ($\text{CHCl}_3 > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CH}_3\text{Cl}$), resultados que están de acuerdo con los documentados en la bibliografía. Este aumento del contenido en Cl de la molécula conllevó a una mayor diversidad de productos de reacción, obteniéndose sólo CH_4 en la HDC de MCM y llegando a compuestos de hasta cuatro átomos de carbono en la de TCM. La selectividad a productos no clorados superó el 80% en todos los casos.

Tanto el aumento del tiempo espacial como el de la temperatura de reacción condujeron a un incremento de la conversión de los tres clorometanos. Mientras que la selectividad a productos de reacción no se vio afectada por el tiempo espacial, la temperatura de reacción sí provocó variaciones importantes en la distribución de los

productos, obteniéndose una mayor selectividad a compuestos de más de un átomo de carbono al aumentar dicha variable.

El análisis de la evolución de la selectividad y el rendimiento con el tiempo espacial mostró que todos los compuestos son productos primarios de reacción. Aceptando que la HDC transcurre a través de la adsorción disociativa del clorometano y del hidrógeno en la superficie del catalizador y con los resultados obtenidos se propuso un esquema de reacción, donde el CH₄, MCM y DCM se formarían por hidrogenación del radical clorado adsorbido y los productos de más de un átomo de carbono procederían de la reacción de dos o más de estos radicales, lo que se confirmó por el hecho de que el CH₄ fuera el único producto de reacción en la HDC de MCM.

El catalizador de Pd/C mostró una pérdida de actividad durante la reacción con los tres clorometanos, significativamente más acusada en la HDC de DCM. La selectividad a metano aumentó ligeramente con el tiempo en operación en la HDC de DCM y TCM, en detrimento de los compuestos de más de un átomo de carbono. Se analizaron algunas propiedades físico-químicas del catalizador antes y después de usado, con el fin de investigar las causas de desactivación. Los resultados obtenidos indicaron que el envenenamiento de los centros activos por reactantes y/o productos de reacción constituye una de las más importantes.

Para evaluar la influencia del compuesto de Pd utilizado para la preparación del catalizador se ensayaron como tales PdCl₂ y Pd(NO₃)₂. La sal precursora de Pd afectó de manera considerable a las propiedades catalíticas, resultando más activo el catalizador

preparado con PdCl_2 en todos los casos. El hecho parece estar relacionado con la mayor dispersión y con una mayor proporción de especies electro-deficientes de Pd (Pd^{n+}). La selectividad a CH_4 aumentó con el catalizador preparado con nitrato de paladio, en detrimento de hidrocarburos de más de un átomo de carbono. Este comportamiento se relacionó con una menor proporción de Pd^{n+} , especie clave en la formación de compuestos de dos o más átomos de carbono.

A partir de los resultados experimentales obtenidos a distintas temperaturas y tiempos espaciales, se propuso un modelo cinético que describió bien el proceso. A partir de las velocidades iniciales se obtuvieron valores de energía de activación de 23,6, 44,1 y 41,3 kJ/mol para la HDC de MCM, DCM y TCM, respectivamente, valores que siguieron la tendencia encontrada en bibliografía. Un modelo sencillo de pseudo-primer orden no describió adecuadamente la velocidad del proceso en la HDC de MCM y DCM, pero si proporcionó un ajuste aceptable en el caso del TCM. Dadas las características de la reacción (gas-sólido), se propusieron distintos mecanismos basados en un modelo tipo Langmuir-Hinshelwood, considerando, en cada caso, las etapas de adsorción de reactivo, reacción química superficial o desorción de productos como controlantes del proceso. Los ajustes así obtenidos reprodujeron, en todos los casos, los datos experimentales, pero sólo se obtuvieron parámetros de ajuste con sentido físico para la adsorción de reactivo como etapa controlante.

La evaluación del comportamiento de los catalizadores preparados con distintos metales (Pd, Pt, Rh y Ru) en la HDC de

28

DCM se realizó manteniendo constantes la presión (1 atm), la relación molar H_2/DCM (100) y la concentración de diclorometano alimentado (1000 ppmv). Se estudió la influencia de la temperatura de reacción (200-250 °C) y del tiempo espacial (0,08 y 1,73 kg.h.mol⁻¹). La estabilidad de estos catalizadores con el tiempo en operación se investigó a 250 °C y 1,73 kg.h.mol⁻¹.

Todos los catalizadores resultaron efectivos en la HDC de DCM, aunque la actividad varió en función de las condiciones de operación empleadas. Con los cuatro catalizadores, la conversión de DCM aumentó con el tiempo espacial y la temperatura. A los valores más altos ensayados ($\tau = 1,73$ kg.h.mol⁻¹ y $T = 250$ °C) no se observaron diferencias significativas entre los cuatro catalizadores, alcanzando conversiones superiores al 90%. En todos los ensayos realizados se obtuvo una alta selectividad a productos no clorados, siempre por encima del 80%, siendo el producto mayoritario el CH_4 . Se observó también la formación de hidrocarburos C_2-C_4 , excepto con el catalizador de Pt, que sólo condujo a CH_4 como producto sin cloro. Como producto clorado sólo se identificó MCM en todos los casos, con una selectividad inferior al 20%.

Cabe destacar la gran estabilidad del catalizador de Pt durante el tiempo en operación ensayado (60 horas), mientras que para el resto de catalizadores se observó una desactivación parcial, más acusada en el caso del Ru, seguido del Pd. La pérdida de actividad que sufrieron los catalizadores de Ru, Pd y Rh se puede atribuir en buena parte a la disminución del área metálica accesible a los reactantes durante el transcurso de la reacción. Así en los

catalizadores de Pd y Ru, que presentaron una desactivación más acusada, se produjo una reducción de la dispersión en torno al 75% tras 60 horas en operación en el caso del Pd y 20 horas en el de Ru. El de Rh, que presentó un comportamiento intermedio, sufrió una pérdida de dispersión del 45%, mientras que para el Pt, que fue excepcionalmente estable, se observó un incremento considerable de la dispersión.

En los catalizadores de Pd y Rh, la disminución del área metálica accesible, relacionada con su desactivación, está asociada al envenenamiento de los centros activos de metal electro-deficiente por especies organocloradas. Por otro lado, la sinterización del Ru en el catalizador durante la HDC de DCM parece ser una de las principales causas de la fuerte desactivación que experimenta este catalizador.

Finalmente, se realizó un estudio más detallado de la HDC de DCM con el catalizador de Pt/C, que resultó altamente estable con el tiempo en operación.

Se realizó un ensayo de HDC de DCM durante 26 días de tiempo en operación, a un tiempo espacial de $0,8 \text{ kg.h.mol}^{-1}$ y 250°C . También se llevó a cabo un experimento de HDC de TCM durante siete días, con un tiempo espacial de $0,08 \text{ kg.h.mol}^{-1}$ y 200°C . No se observó pérdida de actividad en ninguno de los dos casos y la selectividad a CH_4 (único producto de reacción no clorado observado) se mantuvo durante todo el tiempo en operación. Se estudiaron las posibles causas de la alta estabilidad presentada por este catalizador. El aumento de la dispersión de Pt, las imágenes de STEM y la distribución del tamaño de las partículas metálicas evidenciaron la re-

dispersión de Pt en el catalizador durante la reacción, que puede explicar su alta estabilidad.

Se analizó el efecto de tres variables de preparación del catalizador sobre la actividad y la selectividad: la temperatura a la que se redujo el mismo (250-450 °C), el contenido en Pt (0,5-2,0 %) y el carbón activo utilizado como soporte (Erkimia, Merck y Chemviron).

Los ensayos realizados a diferentes temperaturas de reducción se llevaron a cabo a temperaturas de reacción entre 150 y 250 °C. Se fijó un tiempo espacial de 1,73 kg.h.mol⁻¹, una concentración de DCM en la alimentación de 1000 ppmv, una relación molar H₂/DCM de 100 y presión atmosférica. La etapa de reducción produjo una disminución de la dispersión del Pt y se observó un aumento de la relación Pt⁰/Ptⁿ⁺ al aumentar la temperatura. La actividad, expresada como TOF (h⁻¹), siguió la misma tendencia que la relación Pt⁰/Ptⁿ⁺, indicando la importancia del efecto de la proporción relativa de Pt⁰, a pesar del descenso de la dispersión del metal. La selectividad a CH₄ aumentó ligeramente con la temperatura de reducción del catalizador, en detrimento de MCM.

Para analizar el efecto del contenido en Pt se llevaron a cabo ensayos con el catalizador reducido a 250 °C, a presión atmosférica, un tiempo espacial de 0,8 kg.h.mol⁻¹, 1000 ppmv de DCM y una relación molar H₂/DCM de 100, variando la temperatura de reacción entre 150 y 250 °C. El incremento del contenido en Pt en los catalizadores condujo a una mayor conversión de DCM. La selectividad a CH₄ presentó un ligero aumento, menos importante a temperaturas de reacción más altas. Los resultados de quimisorción

de CO y de XPS de estos catalizadores indicaron que la proporción de Pt^0 y la dispersión aumentan con el contenido de Pt, y que pueden favorecer la actividad de este catalizador.

El carbón activo empleado como soporte mostró una influencia importante, especialmente, en la estabilidad del catalizador en la HDC de DCM. Los catalizadores preparados con los carbones de Erkimia y de Merck presentaron una elevada estabilidad durante los 26 días en operación del ensayo. Sin embargo, el catalizador de Pt preparado con el carbón de Chemviron como soporte, sufrió una desactivación significativa, descendiendo la conversión de DCM de un 90% a un 50% en el mismo tiempo en operación. El diferente comportamiento de este catalizador con el tiempo en operación se relacionó con la mayor acidez superficial del carbón, que llevó a una menor dispersión de Pt. Se observó un descenso importante de la dispersión durante el proceso, que parece debida al envenenamiento del Pt cero-valente por compuestos organoclorados, lo que podría causar la pérdida de actividad que sufrió este catalizador.

Las condiciones de trabajo ensayadas en la HDC de DCM con el catalizador de Pt seleccionado (1% de Pt, reducido a 250 °C y utilizando como soporte el carbón activo de Erkimia) fueron un tiempo espacial entre 0,03 y 1,73 kg.h.mol⁻¹, relación molar H₂/DCM entre 25 y 200, concentración inicial de DCM de 1000 a 3500 ppmv y la temperatura de reacción entre 150 y 350 °C.

El efecto del tiempo espacial fue más acusado a valores bajos, suavizándose el aumento de conversión a tiempos espaciales por

encima de $0,8 \text{ kg.h.mol}^{-1}$. Sin embargo, la selectividad a los productos de reacción no se vio influenciada por esta variable.

Ni la relación molar H_2/DCM ni la concentración de DCM parecen afectar prácticamente a la conversión de DCM. Sí se observó un ligero descenso de la selectividad a CH_4 al aumentar estas variables.

La temperatura de reacción resultó una de las variables más importantes del proceso. Tanto la conversión de DCM como la selectividad a CH_4 aumentaron de manera significativa con la temperatura de reacción, llegándose a alcanzar conversión prácticamente completa a 350°C .

Siguiendo la misma metodología empleada para la HDC de clorometanos con catalizadores de Pd/C , se propuso un modelo cinético que describió bien el proceso. Previo al estudio cinético, se realizó un análisis de las etapas físicas del proceso para establecer las condiciones en las que éste transcurre sin limitaciones difusionales. Los resultados obtenidos permitieron concluir que, en las condiciones de operación utilizadas, ni la difusión externa ni la interna controlan la velocidad del proceso.

A partir de las velocidades iniciales a distintas temperaturas, se obtuvo un valor de energía de activación de $47,9 \text{ kJ/mol}$ para la HDC de DCM con este catalizador de Pt/C . Un modelo de pseudo-primer orden no describió adecuadamente la velocidad del proceso. Como en el caso del catalizador de Pd , un modelo de tipo Langmuir-Hinshelwood con la adsorción de reactivo como etapa controlante permitió un buen ajuste de los resultados experimentales.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Muchos de los compuestos que produce la industria química contribuyen a una mejora evidente en la calidad de vida. Sin embargo, no pocos de ellos causan daños tanto a la salud, como al medio ambiente.

Desde que en 1967 se aprobara la primera Directiva de carácter ambiental, la protección y conservación del medio ambiente ha sido una de las principales inquietudes de la Unión Europea. En 1987 se firma el Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono y a partir de aquí los diferentes países comienzan a desarrollar legislaciones cada vez más estrictas para controlar las emisiones de numerosos contaminantes. Esta regulación más restrictiva hace que el sector industrial se encuentre sometido a una mayor presión, tanto legal como social, por lo que se hace necesaria la modificación de numerosos procesos industriales y el desarrollo de nuevos tratamientos para un mejor control de las emisiones de compuestos contaminantes, especialmente aquellos de carácter peligroso. Estas medidas para la protección del medio ambiente requieren, en general, altas inversiones económicas, lo que supone un coste adicional importante para el sector industrial.

Quedan todavía numerosos compuestos de alta peligrosidad que no se han sustituido de forma satisfactoria por otros productos menos perjudiciales. De hecho, aún se siguen emitiendo importantes cantidades de contaminantes peligrosos, evidencia de la necesidad de desarrollar tecnologías más limpias, efectivas y económicamente

viabiles que permitan la eliminación o minimización de los mismos de los efluentes industriales.

Este trabajo de investigación se enmarca, por sus objetivos, dentro de la política de la Unión Europea para reducir las emisiones al medio ambiente de compuestos orgánicos volátiles. En concreto, en la aplicación de mejores tecnologías para la disminución de emisiones de compuestos organoclorados, compuestos que se encuentran entre los grupos de contaminantes que mayor preocupación han despertado en los últimos años y que actualmente se siguen utilizando en diversas aplicaciones, tanto en la industria como en el sector servicios.

1.1. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES CLORADOS

Muchos compuestos organoclorados se encuentran dentro del grupo de contaminantes denominados VOCs (Compuestos Orgánicos Volátiles) y son derivados orgánicos que contienen al menos un átomo de cloro en su estructura. Juegan un importante papel en la industria química y farmacéutica, usándose como disolventes y reactivos. Además, son utilizados en aerosoles, adhesivos, limpieza en seco y extracción en procesos de la industria alimentaria, entre otros (de Pedro et al. 2006).

Este grupo de compuestos han adquirido una especial relevancia ambiental debido al gran crecimiento en la cantidad y la variedad de estas sustancias que están siendo producidas y emitidas al medio ambiente, constituyendo uno de los tipos de contaminantes atmosféricos que más preocupación han despertado en las últimas

décadas a causa de sus propiedades, que los hacen tóxicos y carcinogénicos (Tancrede et al. 1987, Goldberg 1991), efectos que se ven agravados por su baja velocidad de degradación en suelos y aguas. Son compuestos con gran estabilidad y actividad fotoquímica capaces de generar radicales libres en la atmósfera (Tancrede et al. 1987, Goldberg 1991, Hayes et al. 1991) contribuyendo así a la degradación de la capa de ozono, a la formación de smog fotoquímico y al calentamiento global (Goldberg 1991, U.S. EPA 1991).

La variedad y relevancia de estos compuestos químicos se ve reflejada ya en el informe de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US Environmental Protection Agency, (U.S. EPA 1991)), “Clean Air Act Amendments” (CAAA) de 1990. Este informe identifica 189 contaminantes atmosféricos, de los que más de 50 son compuestos organoclorados (Tabla 1). De acuerdo con el mismo, diclorometano (DCM), cloroformo (TCM), tetracloruro de carbono (TTCM), tricloroetileno (TCE) y tetracloroetileno (TTCE) son los organoclorados alifáticos que se emiten en mayor proporción al medio ambiente (U.S. EPA 1991), ya sea durante su fabricación o en la aplicación posterior.

Tabla 1.1. Contaminantes organoclorados definidos por la EPA en el Título III del CAAA (U.S. EPA, 2001)

GRUPO	COMPUESTO
ALIFÁTICOS Y CÍCLICOS SATURADOS	cloroetano cloroformo monoclorometano 1,2-dicloroetano 1,1-dicloroetano diclorometano 1,2-dicloropropano hexacloroetano 1,1,2,2-tetracloroetano tetracloruro de carbono 1,1,1-tricloroetano 1,1,2-tricloroetano
ALIFÁTICOS Y CÍCLICOS INSATURADOS	cloropreno cloruro alílico cloruro de vinilo 1,1-dicloroetileno 1,3-dicloropropeno hexaclorobutadieno hexaclorociclopentadieno
AROMÁTICOS	benzotricloruro bifenilos policlorados cloruro de bencilo clorobenceno 1,4-diclorobenceno hexaclorobenceno 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina 2,3,7,8-tetraclorodibenzo furano 1,2,4-triclorobenceno
OXIGENADOS	Ácido dicloroacético Clorometil metil éter Dicloroetil éter 1-cloro-2,3-epoxipropano 2-cloroacetofenona
PESTICIDAS Y HERBICIDAS	Más de 10

Dichas sustancias aparecen entre los 17 compuestos químicos altamente peligrosos incluidos en el Programa 33/50 de Reducción de Emisiones de la EPA, que los clasifica además como sustancias probablemente cancerígenas. Otros organismos, como la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (International Agency for Research on Cancer, IARC) clasifican también a muchos de estos compuestos como potencialmente cancerígenos. Por su parte, The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), de EEUU., los considera posibles agentes carcinogénicos (NIOSH 2005).

La exposición prolongada a dichos compuestos puede originar además otros efectos adversos sobre la salud humana. Provocan daños en el hígado, riñón y médula ósea, afectan al sistema nervioso central, dando lugar a daño cerebral, irritan los ojos, la piel y el tracto respiratorio y el contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata.

Su baja degradabilidad ambiental determina su persistencia en la biosfera incluso muchos años después de haber dejado de utilizarlos, motivo por el cual los organoclorados son considerados como contaminantes orgánicos persistentes. Por ejemplo, el tiempo de vida medio del monoclórometano en la atmósfera es de 1,5 años, para el cloroformo es de 6 meses y para el diclorometano, tricloroetileno y percloroetileno algo menos. Este valor aumenta considerablemente para el tetracloruro de carbono, que tiene una vida media aproximada de 60 años. Su elevada estabilidad y actividad

fotoquímica, les convierte en compuestos altamente peligrosos (Tancrede et al. 1987, Goldberg 1991, Hayes et al. 1991), ya que son capaces de generar radicales libres en la atmósfera, dañando de este modo la capa de ozono estratosférico. Asimismo, están implicados en el calentamiento global de la Tierra y en la formación del smog fotoquímico (Tancrede et al. 1987, Goldberg 1991, Hayes et al. 1991, U.S. EPA 1991).

A pesar de los importantes problemas que presenta su emisión al medio ambiente, estos compuestos cloroalifáticos son utilizados en numerosos procesos químicos y sus particulares propiedades físico-químicas los hacen difícilmente sustituibles por compuestos de menor impacto ambiental. La elevada reactividad de este grupo de compuestos y su alto poder disolvente explican su importancia en la industria química. La emisión de estos compuestos ocurre principalmente a través de corrientes gaseosas, por lo que se consideran uno de los principales grupos de contaminantes atmosféricos (de Pedro 2007).

Como consecuencia de los efectos nocivos de estos compuestos sobre el medio ambiente, se ha venido desarrollando una legislación cada vez más restrictiva en cuanto a su emisión. Se han ido sucediendo, así, en los últimos años, recomendaciones cada vez más exigentes por parte de diferentes organismos internacionales.

1.1.1. Clorometanos

Los clorometanos son compuestos con un átomo de carbono y uno o más átomos de cloro en su estructura. Existen cuatro compuestos con estas características:

- Monoclorometano o cloruro de metilo (MCM)
- Diclorometano o cloruro de metileno (DCM)
- Cloroformo (TCM)
- Tetracloruro de carbono (TTCM)

El presente trabajo se centra en el estudio del tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con los clorometanos más ligeros (MCM, DCM y TCM). El cuarto compuesto (TTCM) sólo se usa en ciertas aplicaciones industriales, ya que está prohibido su uso debido a sus efectos perjudiciales.

Desde que en 1987 se firmó el *Protocolo de Montreal*, relativo a las sustancias que afectan a la capa de ozono, la Unión Europea ha ido desarrollando una legislación cada vez más exigente para regular la emisión de estos compuestos:

- *Directiva 94/63/CE*, sobre el control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) resultantes del almacenamiento y distribución de gasolina desde las terminales a las estaciones de servicio
- *Directiva 96/61/CE*, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación

- *Decisión 2000/479/CE*, relativa a la realización de un inventario europeo de emisiones contaminantes
- *Directiva 2001/81/CE*, sobre techos nacionales de emisiones de determinados contaminantes atmosféricos
- *Directiva 2004/42/CE*, relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices y en los productos de renovación del acabado de vehículos por la que se modifica la Directiva 1999/13/CE
- *Decisiones 2005/166/CE y 280/2004/CE*, relativas a la creación de un mecanismo para el seguimiento de las emisiones de gases de efecto invernadero en la Comunidad y para la aplicación del Protocolo de Kioto
- *Directiva 2008/50/CE*, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa

La legislación europea que afecta a las emisiones de clorometanos ha ido incorporándose al derecho español:

- *Real Decreto 2102/1996*, sobre el control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles resultantes de almacenamiento y distribución de gasolina desde las terminales a las estaciones de servicio
- *Real Decreto 117/2003*, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades

- *Real Decreto 227/2006*, que limita el contenido total de COV en las pinturas, barnices y productos de renovación del acabado de vehículos
- *Real Decreto 508/2007*, que obliga a las industrias a informar de las emisiones generadas
- *Ley 34/2007 de 15 de noviembre*, relativa a la calidad del aire y protección de la atmósfera, estableciendo las bases jurídicas para el control de la contaminación atmosférica en el territorio español
- *Resolución de 14 de enero de 2008*, por la que se aprueba el II Programa Nacional de Reducción de Emisiones

El endurecimiento de la legislación obliga a realizar cuantiosas inversiones en las instalaciones existentes y a considerar los emplazamientos de los nuevos proyectos. La normativa cada vez más dura, difícilmente puede ser cumplida por la mayoría de las infraestructuras operativas, por lo que, en no pocos casos, siguen superándose los límites de emisión legales. Por eso es importante trabajar en la aplicación de tratamientos eficaces y viables sobre los efluentes industriales en los que estos compuestos están presentes, antes de su emisión a la atmósfera, en aquellos casos en los que no sea posible su sustitución por otros compuestos menos tóxicos.

Cloroformo (TCM)

El cloroformo, CHCl_3 (triclorometano o tricloruro de metilo), es un líquido incoloro de olor agradable, que a temperatura ambiente es fácilmente volátil y no inflamable.

El cloroformo se produce industrialmente en un 90-95% por cloración de metano o de alcohol etílico.

Entre las aplicaciones más importantes del cloroformo en la industria cabe destacar su uso como reactivo, debido a la polarización de sus enlaces C-Cl, por lo que es muy apreciado en síntesis orgánica (ATSDR 1997). Además, debido a que es estable y miscible con una gran cantidad de compuestos orgánicos, se utiliza con frecuencia como disolvente y diversos procesos de biología molecular (extracción de ADN, fijación de muestras histológicas post-mortem, etc). En el pasado, el cloroformo se utilizaba como anestésico en cirugía, uso en la actualidad abandonado debido a su carácter tóxico y nocivo.

La mayor parte del cloroformo que se encuentra en el medio ambiente proviene de la industria. A causa de su fácil evaporación a temperatura ambiente, se puede emitir al aire desde una gran cantidad de fuentes relacionadas con su fabricación y uso, así como en la desinfección de agua potable, tratamiento de aguas residuales y piscinas con cloro. La degradación de cloroformo en la atmósfera, producida por fotólisis, es un proceso lento y que además puede producir compuestos más tóxicos que el propio cloroformo, como el fosgeno (ATSDR 1997).

Se ha encontrado cloroformo en la mitad de los enclaves contaminados de la Lista de Prioridades Nacionales (National Priorities List, NPL) identificados por la EPA. El Departamento de Salud y Servicios Humanos de EEUU (Department of Health and Human Services, DHHS) ha determinado que puede anticiparse razonablemente que el cloroformo es un agente carcinogénico. Tanto la IARC como la EPA han determinado que el cloroformo es posiblemente cancerígeno para los seres humanos, clasificándolo, esta última, en el grupo B2 (ATSDR 1997).

Debido a estas consideraciones se han emitido una serie de recomendaciones y regulaciones en cuanto a los límites de exposición a este compuesto:

- La EPA limita la exposición en agua potable al conjunto de metanos con tres halógenos, entre los que se incluye el cloroformo, a 100 µg/L. Además requiere que se le notifiquen los casos de derrames o liberación al medio ambiente de cloroformo de 10 libras o más.
- La Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de EEUU (Occupational Safety and Health Administration, OSHA) establece el límite de exposición permisible de cloroformo en el aire en los lugares de trabajo en 50 ppmv o 240 mg/m³ durante una jornada laboral de 8 horas diarias y una semana de trabajo de 40 horas.

- El NIOSH recomienda que la concentración de cloroformo en el lugar de trabajo no supere 2 ppmv durante un periodo no superior a 1 hora.

Los umbrales de emisión del cloroformo, establecidos por el RD 508/2007, son:

- Umbral de emisión a la atmósfera: 500 kg/a
- Umbral de emisión al agua: 10 kg/a

Diclorometano (DCM)

El diclorometano, CH_2Cl_2 , llamado también cloruro de metileno, es un líquido incoloro de olor levemente dulce. Se trata de un compuesto altamente volátil, singularidad que, unida a su gran capacidad disolvente, su baja corrosividad sobre los metales y su carácter no inflamable, justifica su demanda en un buen número de procesos industriales.

El diclorometano se produce mayoritariamente por cloración de metanol, obteniéndose como compuesto intermedio monoclorometano. También se fabrica por hidrocloración directa de metano, aunque esta vía está limitada a aquellos casos en los que la producción de HCl se justifique por su aplicación posterior.

Presenta un amplio uso en la industria, destacando como principales aplicaciones su empleo en la industria química y farmacéutica, en la formación de decapantes, aerosoles y adhesivos. Además se usa en el desengrasado y limpieza de metales, en la limpieza en seco, como agente extractivo en la industria alimentaria

(agente extractor de aceites comestibles y aromatizantes y en la descafeinización del café), en el tratamiento de superficies, en procesos de polimerización (policarbonatos, ésteres de celulosa, fibras y películas de triacetato) y como componente de refrigerantes.

No se conocen fuentes naturales de DCM y sus emisiones provienen de la producción, transporte, utilización y almacenamiento, así como de vertederos de residuos, efluentes industriales e instalaciones de tratamiento de aguas. Las emisiones de diclorometano se producen principalmente a la atmósfera (86%) y, en menor grado, al suelo (12%) y al agua (2%). El tratamiento de las aguas subterráneas y los suelos contaminados se realiza habitualmente por arrastre con aire (air-stripping), de manera que el contaminante se transfiere a un efluente gaseoso. En la atmósfera la principal vía de degradación del diclorometano es la reacción con radicales hidroxilo generados fotoquímicamente. Esta degradación es lenta y se ha estimado un tiempo de vida media para este compuesto de 130 días.

El DCM se ha encontrado en más de la mitad de los enclaves incluidos en la NPL por la EPA. El DHHS ha determinado que es razonable predecir que el DCM es una sustancia que produce cáncer, siendo clasificada por la EPA y la IARC como sustancia probablemente cancerígena en seres humanos (Grupo 2B) (ATSDR 2000).

Estas consideraciones han llevado al establecimiento de límites cada vez más exigentes en lo que se refiere a la emisión y presencia en el medio ambiente del diclorometano (NIOSH 2005), así

como a la exposición máxima a la que puede someterse el ser humano sin que suponga riesgos para su salud:

- La OMS publicó en el año 2000 unas Guías para la Calidad del Aire, donde se fijaba como valor de referencia para el diclorometano 3 mg/m^3 durante un tiempo promedio de 24 horas, para evitar riesgos para la salud.
- La EPA exige la notificación de las emisiones puntuales superiores a 1000 lb de diclorometano y recomienda que la exposición de niños a este compuesto no supere los 10 mg/L durante 1 día o 2 mg/L durante un periodo de 10 días.
- La OSHA fijó el límite permisible en 25 ppmv durante una jornada diaria de 8 horas, 40 horas semanales y un límite de exposición breve (15 minutos) de 125 ppmv.

Los umbrales de emisión de diclorometano, establecidos por el RD 508/2007 son:

- Umbral de emisión a la atmósfera: 1000 kg/año
- Umbral de emisión al agua: 10 kg/año
- Umbral de emisión al suelo: 10 kg/año

Monoclorometano (MCM)

El monoclorometano, CH_3Cl , llamado también cloruro de metilo, es un gas incoloro, más pesado que el aire y fácilmente inflamable.

El monoclorometano se produce tanto industrialmente como por vía natural. La producción industrial de este compuesto se lleva a cabo mayoritariamente por cloración de metanol con cloruro de hidrógeno y en menor medida por reacción de metano y cloro, proceso mediante el cual se obtiene como subproducto cloruro de hidrógeno.

En el pasado, el monoclorometano se empleaba como refrigerante, aplicación ya en desuso debido a sus efectos tóxicos. Hoy en día, casi toda la producción comercial de monoclorometano se usa para fabricar otras sustancias, principalmente siliconas (72%), productos químicos agrícolas (8%), metil celulosa (6%), aminas cuaternarias (5%) y caucho de butilo (3%). En estas reacciones el monoclorometano es consumido casi completamente, de manera que al final del proceso queda poco o nada de monoclorometano para ser liberado, desechado o vuelto a usar. También hay algunos procesos de manufactura de cloruro de vinilo en los que se genera clorometano como impureza (ATSDR 1998).

El MCM se ha identificado en el aire, aguas superficiales, aguas subterráneas, suelos y sedimentos. La mayor parte liberada a la atmósfera proviene de fuentes naturales, por reacciones químicas producidas en los océanos o en la quema de materiales tales como

pasto, madera, carbón y coque. El clorometano presente en el suelo y en el agua se evapora rápidamente al aire, donde tiene una baja velocidad de degradación, con lo que su persistencia se extiende de meses a años.

El cloruro de metilo se ha encontrado en más de un 10% de los enclaves contaminados de la NPL, o que formaron parte en el pasado de esta lista, identificados por la EPA. Aparece en la Lista de Sustancias Peligrosas (Hazardous Substance List), pues está sujeto a reglamentación por la OSHA y ha sido citado por la ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists), el NIOSH, la IARC y la EPA, entre otras. Además, figura también en la Lista de Sustancias Extremadamente Peligrosas para la Salud, ya que es un compuesto inflamable. Es considerado por la EPA como posiblemente cancerígeno en seres humanos (Grupo C) en base a la evidencia limitada de carcinogenicidad en animales.

La OSHA ha establecido un límite permisible de 50 ppmv para una jornada diaria de 8 horas durante una jornada semanal de 40 horas.

No se encuentran establecidos umbrales de emisión a la atmósfera de monoclorometano debido a que la principal fuente es natural.

1.2. PROCEDIMIENTOS DE REDUCCIÓN DE CONTAMINANTES ORGANOCLORADOS EN CORRIENTES GASEOSAS

En los últimos años se han desarrollado diversas tecnologías con el objetivo de reducir la emisión de compuestos organoclorados a la atmósfera. Entre estos métodos se distinguen dos enfoques diferentes, que los clasifica en dos bloques:

- Tratamientos no destructivos, que permiten la recuperación de los compuestos. Entre estos se encuentran la adsorción, absorción y condensación.
- Tratamientos destructivos, que transforman los compuestos en otros menos tóxicos. Los métodos más importantes dentro de esta categoría son la incineración o combustión catalítica, la biofiltración y los métodos reductores.

En la Tabla 1.2 se muestran algunos de los procedimientos utilizados en la actualidad. Como se puede observar, los enfoques varían dependiendo de la compañía, aunque es posible distinguir dos conceptos básicos. El primero de ellos consiste en retener y concentrar los contaminantes, utilizando sistemas de adsorción, para poder así reciclarlos o eliminarlos una vez concentrados. El segundo consiste en la oxidación térmica o catalítica de los hidrocarburos clorados (Knapp 1998).

Tabla 1.2. Procedimientos utilizados para la eliminación de clorometanos de corrientes gaseosas

Compañía	Proceso
Norit Americas, Inc.	Adsorción con carbón activado + reciclado o eliminación
NUCON International, Inc.	Adsorción con carbón activado + stripping + condensación + reciclado
Tebodin B. V. – Degussa AG	Oxidación catalítica
Thermatrix Inc.	Oxidación térmica en un reactor de lecho compacto
Vara International, división of Calgon Carbon Corp.	Adsorción con carbón activado en lecho fijo + oxidación térmica
ICI Katalco	Scrubbing + Oxidación catalítica en fase acuosa
Wheelabrator Clean Air Systems, Inc.	Oxidación catalítica
Allied-Signal Industrial Catalysts	Oxidación catalítica

A pesar de su implantación, estos procesos presentan una serie de limitaciones técnico-económicas y/o ambientales. Por una parte, sus bajas concentraciones habituales en los efluentes contaminados reducen la eficacia de las operaciones de separación. En cuanto a la incineración, deben considerarse los altos valores de energía de activación que caracterizan a la combustión de organoclorados, frente a los correspondientes hidrocarburos (Blanco et al. 1999). Además, en este proceso existe un riesgo importante de formación de productos altamente tóxicos, como son las dioxinas y fosgeno

(Michael et al. 1993), sobre todo en el caso de la combustión catalítica, que opera a menores temperaturas.

A continuación se describen estos métodos de forma más detallada.

1.2.1. Tratamientos no destructivos

Adsorción

La adsorción es un proceso por el cual los contaminantes de la fase gaseosa se transfieren a la superficie de un sólido. Los modos de operación de esta tecnología varían sensiblemente (fluidización del adsorbente, circulación de éste a través de la corriente gaseosa o paso de ésta a través de un lecho fijo), siendo los lechos fijos los sistemas más empleados (Kiely 1999).

Para este proceso es interesante el uso de sólidos con una alta superficie interna, que presenten una elevada capacidad de adsorción, inercia química y estabilidad térmica (Calvo 2004). Debido a sus características, su bajo coste y alta eficiencia, el carbón activo es el sólido más ampliamente utilizado como adsorbente en la industria.

La aplicación del proceso de adsorción a corrientes gaseosas contaminadas con clorometanos, principalmente tetracloruro de carbono, cloroformo y diclorometano, ha sido estudiada utilizando como adsorbente materiales carbonosos (Gaur et al. 2010, Sone et al. 2008, Jiun-Horng et al. 2008). Sin embargo, el principal inconveniente de la adsorción es que supone la transferencia del compuesto contaminante del gas residual al adsorbente, que queda

convertido en un residuo peligroso que es necesario gestionar adecuadamente.

Absorción

La absorción, o lavado de gases, constituye una técnica de carácter no destructivo en la que la corriente gaseosa contaminada se pone en contacto con un líquido no volátil con elevada afinidad por los compuestos organoclorados, en una columna de absorción, produciéndose la transferencia de los compuestos de la corriente gaseosa al seno del líquido (Dunn et al. 1996).

Para llevar a cabo este proceso se utilizan como absorbentes líquidos con baja presión de vapor, normalmente orgánicos para el caso de compuestos organoclorados, en torres de rociado o columnas de relleno. Para el diseño del equipo es necesario conocer los datos de equilibrio, lo que complica su aplicación a corrientes contaminadas con mezclas de compuestos organoclorados. Aunque esta técnica trabaja con un bajo consumo de energía y una alta eficacia (> 95-98%), no resulta efectiva para bajas concentraciones (< 500 ppmv) o caudales de gas (< 2000 m³.h⁻¹), lo que limita considerablemente su aplicación al tratamiento de corrientes reales. Como ocurre con la adsorción, se genera un residuo que debe ser gestionado y regenerado correctamente, además, puede ocurrir que parte del absorbente pase a la corriente gaseosa tratada, creándose un problema de contaminación secundaria (de la Fuente et al. 1998).

Condensación

El tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con compuestos organoclorados se lleva a cabo en ocasiones por condensación. Este proceso se basa en la reducción de la temperatura por debajo de la de condensación del compuesto organoclorado. De esta forma, se elimina el contaminante clorado de la corriente gaseosa en forma líquida, pudiendo recuperarlo a la salida del equipo (Dunn et al. 1994).

Los sistemas industriales pueden ser de contacto directo o superficiales. En los primeros, la corriente de gas contaminada está en contacto con el fluido refrigerante, mientras que en el segundo los fluidos están separados por una superficie sólida. Suelen utilizarse dispositivos de contacto indirecto en el tratamiento de contaminantes organoclorados para evitar posibles problemas de contaminación de los fluidos (Kiely 1999).

Una de las desventajas de esta técnica es que son necesarias altas concentraciones del contaminante a tratar (>5000 ppmv) para conseguir una eficacia moderada de eliminación (50-90 %). Además, elevados caudales de gas ($>20.000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) reducen la viabilidad del proceso (de la Fuente et al. 1998).

1.2.2. Tratamientos destructivos

La aplicación de métodos no destructivos obliga a gestionar y tratar de forma adecuada el residuo que se genera mediante estas técnicas. Por esta razón, las soluciones que permiten la transformación de los organoclorados en compuestos menos tóxicos

suponen una alternativa, o un complemento importante a estos procesos. Entre las técnicas destructivas más comúnmente empleadas o estudiadas se encuentran la oxidación (incineración o combustión catalítica), el tratamiento biológico y los métodos reductores.

Incineración

La incineración, también llamada combustión, es un proceso en el cual el gas que contiene el contaminante es capturado por un sistema industrial de ventilación, precalentado, mezclado y oxidado a altas temperaturas. En el caso de los compuestos organoclorados se necesitan temperaturas superiores a los 1000 °C para la combustión completa de los compuestos a CO₂, H₂O y HCl/Cl₂. La necesidad de alcanzar tan altas temperaturas para conseguir la combustión completa de los organoclorados supone un punto crítico desde el punto de vista técnico-económico. Por otro lado, cuando la corriente tratada contiene bajas concentraciones del contaminante y/o una alta humedad, la incineración requiere el empleo de combustible auxiliar que encarece el proceso.

Dentro de los sistemas de combustión se pueden destacar dos tipos:

- Combustión térmica regenerativa, en la que se emplean torres rellenas de un material cerámico que retiene y cede el calor de combustión al gas tratado durante los sucesivos ciclos del proceso. Con estas torres se consigue una eficiencia de recuperación térmica superior al 95%. Es por tanto, una tecnología con un bajo consumo de combustible.

- Combustión térmica recuperativa: es una tecnología más simple, con un coste de inversión menor pero unos mayores costes de gestión. Consiste en una cámara de combustión con quemador y un intercambiador de calor donde se calienta el aire de entrada a costa del efluente depurado. Con esta técnica se puede conseguir una eficiencia de recuperación térmica del orden del 65%. Resulta eficaz en un amplio intervalo de caudales (10^3 - 10^5 m³/h) y a bajas concentraciones de compuestos organoclorados (~ 100 ppmv), consiguiendo elevadas eficacias (95-99 %) con un adecuado control de la temperatura de operación, el régimen de flujo, el tiempo de residencia y la concentración de oxígeno (Lewandowski 2000).

Uno de los principales inconvenientes en el uso de esta técnica para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con compuestos organoclorados es la posibilidad de combustión incompleta, generando así productos intermedios clorados, como dioxinas y furanos, que resultan más tóxicos que los contaminantes iniciales.

Combustión Catalítica

La combustión catalítica es una alternativa a la incineración convencional, ya que el empleo de un catalizador en el interior de la cámara de combustión disminuye la temperatura necesaria para alcanzar la combustión completa de los compuestos orgánicos volátiles clorados (entre 300 y 550 °C), lo que supone un importante ahorro energético. Esta menor temperatura de operación reduce considerablemente la formación de NO_x.

Sin embargo, no es la utilización de temperaturas más bajas la principal ventaja encontrada frente a la combustión térmica, ya que trabajar en este intervalo de temperaturas supone un riesgo de formación de trazas de especies de alta toxicidad cuando se tratan corrientes gaseosas contaminadas con organoclorados (Bonny et al. 1997). El gran éxito de esta técnica reside en que la selección del catalizador adecuado permite reducir la formación de productos de combustión incompleta, alcanzando un mayor grado de oxidación de los compuestos tratados. Por otro lado, la desactivación de los catalizadores supone una importante limitación de cara a la implantación de esta técnica a escala industrial.

Los intervalos en los que esta técnica presenta alta eficacias (entre el 90 y el 99%) son similares a los utilizados en la incineración (de la Fuente et al. 1998). Sin embargo, esta eficacia puede variar en función del organoclorado a tratar. En el caso de los clorometanos, una mayor reactividad parece estar ligada a un mayor número de átomos de cloro en la molécula, siendo el diclorometano y el monoclорometano los compuestos menos reactivos (Van der Avert et al. 2004). A pesar de ello, es posible alcanzar conversiones prácticamente completas, optimizando las condiciones de operación y el catalizador empleado.

Tratamientos biológicos. Biofiltración

Los tratamientos biológicos aprovechan la capacidad de los microorganismos para degradar los contaminantes y transformarlos en productos menos dañinos.

Existen tres tecnologías principales de tratamiento biológico de gases: los biolavadores, las columnas empacadas (también llamadas filtros percoladores) y los biofiltros (Kennes et al. 1998).

El biolavado es una tecnología de tratamiento en dos etapas. Primero, el gas contaminado entra en contacto con una fase líquida que absorbe los contaminantes. A continuación este líquido es tratado mediante un proceso biológico convencional. A pesar de la sencillez de la técnica, es un proceso poco eficaz para compuestos organoclorados poco solubles en agua, lo que limita su aplicación.

Las columnas empacadas realizan las dos etapas anteriores en un solo paso. Esto se consigue haciendo circular el gas contaminado y un medio de cultivo líquido, generalmente a contracorriente, a través de una columna que contiene un soporte inorgánico. La presencia de los contaminantes y del líquido nutriente lleva al crecimiento de microorganismos, en forma de biopelícula sobre el soporte. De esta forma, se asegura que el filtro sea biológicamente activo y capaz de depurar el gas contaminado.

Pero sin duda, el tratamiento biológico de gas más ampliamente utilizado es la biofiltración. En este caso se utiliza un soporte orgánico que provee los nutrientes para el crecimiento de los microorganismos, transformando el filtro en un medio biológicamente activo. El gas pasa a través del lecho y los microorganismos presentes en la superficie del soporte degradan los contaminantes. Una característica importante de esta técnica es la ausencia de una fase líquida móvil, por lo que resulta un tratamiento

útil para compuestos organoclorados con baja solubilidad en agua (Kennes et al. 1998).

La tendencia general de biodegradación de los clorometanos es que al aumentar el número de átomos de cloro de la molécula lo hace la dificultad para su degradación en condiciones aerobias. Se sabe que el monoclorometano y el diclorometano son fácilmente biodegradables en condiciones aerobias y anaerobias, mientras que el cloroformo no se degrada fácilmente en condiciones aerobias, aunque sí resulta biodegradable por vía anaerobia, por cometabolismo.

Métodos reductores

Consisten en la adición de un agente reductor a la corriente contaminada. Estas técnicas suelen realizarse en presencia de un catalizador para suavizar las condiciones de operación, ya que estos procesos necesitan altas temperaturas y presiones.

En el caso de los compuestos organoclorados, éstos se transforman en los hidrocarburos correspondientes resultantes de la eliminación del cloro, lo que disminuye su toxicidad y aumenta su volatilidad.

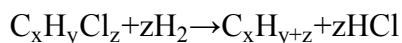
Como agentes reductores se pueden utilizar metales, partículas bimetálicas, CO y sustancias capaces de ceder hidrógeno (sales inorgánicas, sales orgánicas, alcoholes e hidracina). Sin embargo, estas sustancias presentan limitaciones de carácter técnico y económico de cara a su aplicación.

El H₂ es el agente reductor más utilizado para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con compuestos organoclorados. Este proceso se conoce como **hidrodecloración**, técnica que se describe en el apartado siguiente.

1.3. HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA (HDC) PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES GASEOSOS CONTAMINADOS CON COMPUESTOS ORGANOCLORADOS

La hidrodecloración catalítica (HDC) es un método reductor de compuestos organoclorados, que consiste en poner en contacto la corriente gaseosa contaminada con una fuente de hidrógeno, para dar lugar a productos no clorados. Para que la hidrodecloración transcurra bajo condiciones suaves de presión y temperatura es necesario el uso de un catalizador.

La HDC se presenta como una de las tecnologías emergentes más prometedoras para el tratamiento de contaminantes organoclorados en corrientes gaseosas, ya que es una técnica simple, segura y efectiva (Urbano et al. 2001). La reacción de HDC se basa en la ruptura del enlace C-Cl de la molécula, vía hidrogenación, obteniéndose como productos el hidrocarburo correspondiente y cloruro de hidrógeno. La reacción típica de hidrodecloración puede esquematizarse, de forma general, mediante la siguiente ecuación:



Entre las ventajas que presenta esta técnica, cabe destacar que el proceso se puede llevar a cabo a presión atmosférica y temperaturas relativamente bajas, obteniéndose productos de reacción

mucho menos tóxicos que los resultantes por otras técnicas, como son los procesos de oxidación (Noelke et al. 1979, Finocchio et al. 2002). Además, es posible alcanzar altas eficacias en un amplio intervalo de concentraciones y, en función del catalizador utilizado, se puede controlar la selectividad a los productos de reacción.

Como se ha señalado anteriormente, esta reacción requiere el empleo de un catalizador para que transcurra en condiciones suaves de presión y temperatura. Los catalizadores más utilizados son metales nobles soportados sobre diferentes materiales. Está bien establecido que los metales preciosos tienen una elevada capacidad para adsorber hidrógeno disociativamente, propiedad que resulta imprescindible en este proceso, ya que es una de las etapas concurrentes en la hidrodecloración, que procede de acuerdo con los siguientes pasos:

- Disociación de la molécula de H_2 .
- Hidrogenolisis del enlace C-Cl.
- Formación de los enlaces H-C y H-Cl.

A pesar del conocimiento actual del proceso, aún quedan aspectos que mejorar. Uno de los principales problemas es la pérdida de actividad que sufren los catalizadores utilizados con el tiempo de operación y que limita la aplicación de esta técnica a nivel industrial.

1.3.1. Hidrodecloración catalítica de clorometanos: Antecedentes y estado actual

Debido a las importantes ventajas que presenta la hidrodecloración catalítica para el tratamiento de corrientes

contaminadas con compuestos organoclorados, en los últimos años se ha despertado un creciente interés por el estudio de esta técnica, encontrándose un número creciente de artículos científicos y patentes que afectan a una amplia variedad de compuestos organoclorados, en distintas condiciones de operación, además de trabajos de revisión centrados en la química de la deshalogención catalítica de compuestos clorocarbonados y cloro-fluorocarbonados (Urbano et al. 2001, Kovalchuk et al. 2004, Keane 2011).

Los catalizadores basados en metales nobles resultan efectivos para la reacción de hidrodecloración (Pd, Ru, Rh, Pt, Re e Ir), siendo el Pd, Pt, Ru y Rh los más estudiados (Creyghton et al. 1995, Kulkarni et al. 1999, Prati et al. 1999, Ordonez et al. 2000, Gomez-Sainero et al. 2000, Mori et al. 2004). Entre ellos, el Pd se considera como el mejor catalizador, ya que presenta una alta actividad para la hidrodecloración de una amplia diversidad de compuestos, además de ser muy selectivo hacia productos de reacción sin cloro, debido a su capacidad para disociar H_2 y potenciar la ruptura hidrogenolítica de enlaces C-Cl.

Generalmente, estos metales se soportan sobre un material apropiado, que tiene como funciones principales aumentar el área superficial del catalizador, disminuir la sinterización, mejorar la estabilidad química y térmica y controlar la vida útil del mismo. Entre los soportes más estudiados se encuentran el carbón activo, diversos óxidos metálicos (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 , etc.) y zeolitas (Creyghton et al. 1995, Choi et al. 1996, Amorim et al. 2008).

En la bibliografía se encuentran trabajos dedicados a la hidrodecloración catalítica, tanto en fase gas (Bonarowska et al. 2002, Aristizabal et al. 2004, Legawiec-Jarzyna et al. 2006), como líquida (Dodson et al. 1978, Bae et al. 2001, Yoneda et al. 2007). A pesar del creciente interés por el estudio de esta técnica para su aplicación en el tratamiento de corrientes gaseosas, abundan más los trabajos dedicados a la hidrodecloración catalítica en fase líquida.

La HDC en fase gas ha sido estudiada para el tratamiento de una amplia variedad de compuestos organoclorados alifáticos y aromáticos (Keane 2011), entre los que se incluyen compuestos cloro-fluorocarbonados (Karpinski et al. 1996, Sai Prasad et al. 2000, Ramos et al. 2004), clorobencenos (Lingaiah et al. 2000, Jujjuri et al. 2006, Babu et al. 2009), cloroalcanos (de Pedro et al. 2006, Prati et al. 1999, Drelinkiewicz et al. 2009) y cloroalquenos (Lopez et al. 2006, Bueres et al. 2010, Ordonez et al. 2010).

Entre los compuestos organoclorados alifáticos más estudiados se encuentran los CFCs, destacando el diclorodifluorometano por el número de trabajos publicados (Coq et al. 1993, Bonarowska et al. 2001a, Bonarowska et al. 2001b, Morato et al. 1999, Ahn et al. 1996, Wiersma et al. 1996a, Wiersma et al. 1996b, Moulijn et al. 2000, Bonarowska et al. 2011). Sin embargo, aunque los clorometanos tienen gran importancia en aplicaciones industriales y presentan alta toxicidad, son muy escasos los trabajos dedicados a la eliminación de clorometanos diferentes del tetracloruro de carbono, probablemente debido a su menor reactividad.

De los trabajos dedicados a la hidrodecloración catalítica de tetracloruro de carbono, cabe destacar los de Weiss et al. (Weiss et al. 1971, Weiss et al. 1982), donde se utilizan catalizadores de Pt/ η - Al_2O_3 y zeolitas, y los estudios de Kim et al. (Choi et al. 1996, Kim et al. 1995, Choi et al. 1997) donde se ensayan catalizadores de Pt sobre diferentes soportes, en la hidrodecloración de tetracloruro de carbono en fase gas, presentándose los mejores resultados con Pt/MgO. Sin embargo, estos trabajos están orientados a la obtención de cloroformo y no a la decloración completa de tetracloruro de carbono.

Lotkeva et al. (Lokteva et al. 2000) llevaron a cabo la hidrodecloración completa de CCl_4 con catalizadores de Pd sobre carbón activo, con una alta conversión, obteniendo metano como producto principal e hidrocarburos $\text{C}_2\text{-C}_4$ en menor proporción. En fase gas, cuando el catalizador utilizado contiene Pt se obtienen elevadas conversiones pero sin llegar a una hidrogenación completa del compuesto, obteniéndose de forma mayoritaria cloroformo. Por el contrario, cuando el catalizador contiene Pd como fase activa, la conversión alcanzada es menor y la desactivación es más acusada, pero los principales productos de reacción son hidrocarburos no clorados (Ordóñez et al. 2001).

Entre los trabajos dedicados a la hidrodecloración del resto de clorometanos (TCM, DCM y MCM) (de Pedro et al. 2006, Prati et al. 1999, Aristizabal et al. 2004, Ramos et al. 2004, Lopez et al. 2006, Malinowski et al. 1998, Bonarowska et al. 1999, Martino et al. 1999, Mori et al. 2002, Lopez et al. 2003, Gonzalez et al. 2006, Gonzalez Sanchez et al. 2008, Gonzalez et al. 2009), casi ninguno de ellos

utiliza carbón como soporte catalítico (Prati et al. 1999) ni bajas concentraciones de contaminantes (Aristizabal et al. 2004, Gonzalez Sanchez et al. 2008, Gonzalez et al. 2009), situación común en corrientes gaseosas contaminadas.

Prati et al. (Prati et al. 1999) compararon la actividad de catalizadores de Pd y Pt soportados sobre diferentes materiales (carbón activo, vidrio poroso Vycor, AlF_3 y Al_2O_3) en la hidrodecloración de TCM. En general, los catalizadores de Pd mostraron una mayor actividad que los de Pt. Se consiguieron conversiones del 90% de TCM con los catalizadores de Pd/ Al_2O_3 a una temperatura de reacción de 137 °C y con los de Pt/C a 240 °C. El catalizador de Pd soportado sobre AlF_3 resultó el menos activo. Tanto con los catalizadores de Pd como con los del Pt, se obtuvo metano como producto de reacción mayoritario, aunque con los catalizadores de Pt y el de Pd/C se obtuvieron cantidades significativas de DCM. González et al. (Gonzalez et al. 2009) utilizaron catalizadores de Pd/ TiO_2 en la HDC de TCM a bajas concentraciones (550 ppmv). En las condiciones de reacción estudiadas (65 mg de catalizador, un caudal total de 145 cm^3/min y 200 °C de temperatura) se alcanzaron conversiones de TCM del 60%.

Son más abundantes los trabajos dedicados a la hidrodecloración catalítica en fase gas de diclorometano (clorometano más estudiado después del tetracloruro de carbono). En los trabajos antes citados (Prati et al. 1999, Gonzalez et al. 2009), se llevan a cabo estudios comparativos entre diversos compuestos, entre los que se encuentra el DCM.

Prati et al. compararon la reactividad de TTCM, TCM y DCM, resultando éste último el menos reactivo. Como en la HDC de TCM, los catalizadores de Pd fueron más activos que los correspondientes de Pt, mostrando, a su vez, selectividades casi completas a metano. El soporte Al_2O_3 dio lugar al catalizador de Pd más activo, con conversiones de DCM cercanas al 90 %, en las condiciones de reacción ensayadas (240 °C y relación molar $\text{H}_2/\text{DCM} = 8$). Asimismo, González et al. observaron una menor reactividad del DCM, sin superar el 10% de conversión en las mismas condiciones de reacción que para el TCM.

En general, la reactividad de los clorometanos puede justificarse en base a la energía del enlace C-Cl (305 kJ/mol para el TTCM, 325 kJ/mol para el TCM, 339 kJ/mol para el DCM y 351 kJ/mol para el MCM), mayor cuanto menor es el contenido en cloro de la molécula (Ordóñez et al. 2000), así como por la estabilidad de los intermedios de reacción formados, siendo menos reactivos aquellos compuestos que dan lugar a intermedios más estables (Mori et al. 2002).

De Pedro et al. (de Pedro et al. 2006) obtuvieron buenos resultados de actividad y selectividad a compuestos no clorados en la HDC de DCM con catalizadores de Pd/C. Se alcanzaron conversiones de DCM cercanas al 100% con el catalizador de Pd/C con un contenido de Pd del 1,2% en peso, a una temperatura de 250 °C, un tiempo espacial de $1,73 \text{ kg.h.mol}^{-1}$ y una relación molar H_2/DCM de 100.

En este mismo trabajo, de Pedro et al. (de Pedro et al. 2006) estudiaron el efecto del tiempo espacial, la temperatura de reacción y la relación molar H_2/DCM en la actividad de catalizadores Pd/C en la HDC de DCM. El incremento de estas tres variables aumenta la conversión de DCM, siendo la relación molar H_2/DCM la que ejerce una menor influencia sobre la actividad, especialmente cuando dicha relación es mayor de 100.

Sin embargo, en la mayor parte de estos trabajos no se estudia el efecto del tiempo en operación o los catalizadores sufren una importante pérdida de actividad. No se han encontrado en la bibliografía catalizadores estables durante más de dos días de operación en la hidrodecloración de clorometanos.

También son escasos los trabajos dedicados al estudio de la cinética de la hidrodecloración de clorometanos. López et al. (Lopez et al. 2003) llevaron a cabo un estudio cinético de la hidrodecloración en fase gas de diclorometano disuelto en tolueno, con un catalizador de Pd/ Al_2O_3 . En las condiciones de operación ensayadas ($\tau = 6,6 \cdot 10^{-3}$ - $3,0 \cdot 10^{-2}$ kg.h.mol⁻¹, $T = 250$ - 350 °C, $H_2/DCM = 20$), la velocidad de reacción puede ser descrita adecuadamente por una ecuación cinética de pseudo-primer orden, con una energía de activación de 41,1 kJ.mol⁻¹.

En un trabajo reciente, de Pedro et al. (de Pedro et al. 2010) estudiaron la velocidad de hidrodecloración de diclorometano con un catalizador de Pd soportado sobre carbón activo, en las condiciones $\tau = 0,2$ - $3,2$ kg.h.mol⁻¹, $T = 200$ - 300 °C, $H_2/DCM = 100$. De acuerdo con los resultados obtenidos, la cinética del proceso puede ser

descrita adecuadamente mediante una ecuación basada en un mecanismo de tipo Langmuir-Hinshelwood, con la adsorción de DCM como etapa controlante. La energía de activación aparente arrojó un valor de $23,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para la desaparición de DCM.

La selección del catalizador es clave para la optimización del proceso, ya que permite obtener conversiones más elevadas y modificar la selectividad a los productos de reacción. La forma de preparación de los catalizadores en el laboratorio permite un control de algunas propiedades importantes de los mismos (área superficial, distribución de poros, tamaño de partícula, etc). De Pedro et al. (de Pedro et al. 2006) estudiaron la hidrodecloración catalítica en fase gas de DCM, comparando un catalizador de Pd/C comercial con otro preparado en el laboratorio. Ambos catalizadores resultaron activos en la HDC de DCM, pero el comercial mostró menor actividad, lo que se atribuyó a una mejor dispersión y distribución de las partículas metálicas en la superficie del soporte en el caso del catalizador preparado en el laboratorio. Con ambos, el metano fue el producto principal.

Aristizábal et al. (Aristizabal et al. 2004) observaron una importante variación de la actividad en catalizadores basados en Pd o Ni sobre varios soportes (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3), dependiendo del método de preparación del catalizador (impregnación y cogelación). Los catalizadores de Pd preparados por impregnación mostraron una mayor actividad y selectividad a metano en la HDC de DCM siendo el de Pd/ TiO_2 el más activo.

Malinowski et al. (Malinowski et al. 1998) compararon la actividad en la HDC de DCM de varios catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃, preparados con distintos grados de dispersión de la fase activa y diferentes contenidos de metal. La actividad catalítica, expresada como TOF, sufría un importante descenso al aumentar la dispersión de Pd. En todos los casos, se obtuvieron metano y MCM como productos principales de reacción, con selectividades en torno al 70% y 30%, respectivamente. También se observaron pequeñas cantidades de otros productos, C₂H₆ y CHCl₃. Mientras que la formación de CH₄ se veía favorecida por el aumento de la temperatura de reacción, la dispersión y el contenido de Pd no parecen influir en la selectividad. Este mismo efecto de la dispersión sobre la actividad fue observado por González et al. (Gonzalez Sanchez et al. 2008), que compararon la actividad en la HDC de DCM de distintos catalizadores de Pd soportados sobre TiO₂ y γ -Al₂O₃, variando el contenido y la dispersión de Pd.

Ordoñez et al. (Ordonez et al. 2010) estudiaron el efecto de diferentes variables de preparación en la hidrodecloración de tetracloroetileno con catalizadores de Pd soportados sobre nanofibras de carbón. El precursor de la fase activa juega un papel importante en el comportamiento del catalizador. Observaron como al aumentar la dispersión del Pd, y por lo tanto disminuir su tamaño de partícula, descendía la actividad, expresada como TOF, en los catalizadores preparados a partir de soluciones orgánicas. Sin embargo, no se observó ningún efecto de la dispersión metálica en la actividad del catalizador preparado a partir de soluciones acuosas. La influencia del tamaño de partícula metálica en la actividad del catalizador en las

reacciones de hidrodecloración no aparece clara. Autores previos, tratando diferentes compuestos organoclorados con catalizadores de Pd por hidrodecloración, observaron diferentes comportamientos al variar el tamaño de partícula del Pd. Juszczuk et al. (Juszczuk et al. 1998) encontraron que un aumento de la dispersión conducía a un descenso de la actividad intrínseca. Sin embargo, Ribeiro et al. (Ribeiro et al. 1998) observaron el efecto contrario.

Como se ha comentado anteriormente, en la mayor parte de estos trabajos, los catalizadores sufren una importante desactivación tras pocas horas en operación. Aunque el interés por conocer las causas de desactivación de estos catalizadores es creciente (Urbano et al. 2001, Gonzalez et al. 2009, Forni et al. 1997, Ordonez et al. 2001b, Heinrichs et al. 2003, Chakraborty et al. 2004, Legawiec-Jarzyna et al. 2004b), no existe unanimidad sobre este aspecto y la mayor parte de estos trabajos no tratan la hidrodecloración de clorometanos, correspondiendo muy pocos a catalizadores metálicos soportados sobre carbón activo. En el proceso en fase gas, la desactivación de catalizadores de metales nobles ha sido relacionada con envenenamiento por HCl/Cl, formación de depósitos carbonosos, pérdida de metal a través de cloruros volátiles y sinterización de la fase activa.

Existe un acuerdo general en que el HCl formado en la hidrodecloración inhibe la actividad de los catalizadores metálicos soportados. Sin embargo, la operación continua en un reactor de lecho fijo evita el exceso local de HCl en el catalizador (Forni et al. 1997), reduciendo el posible efecto de envenenamiento. Por otro lado,

la naturaleza del soporte parece tener una importante influencia en el envenenamiento del catalizador por HCl (Aristizabal et al. 2004, Yuan et al. 2007). Ordoñez et al. (Ordonez et al. 2001b) observaron un fuerte envenenamiento por el HCl formado en la reacción, así como por formación de depósitos carbonosos en la hidrodecloración de TTCE con catalizadores de Pd y Pt soportados sobre carbón activo. Varios autores proponen la formación de depósitos carbonosos, incluyendo cloro en su constitución en muchos casos, como una de las principales causas de desactivación de estos catalizadores (Mori et al. 2004, Gonzalez et al. 2009, Ordonez et al. 2001b, Concibido et al. 2007). González et al. (Gonzalez et al. 2009) observaron que los cambios en el estado de oxidación del Pd juegan un papel clave en la desactivación de Pd/TiO₂ en la hidrodecloración de organoclorados de bajo peso molecular. En todo caso, las desactivaciones más importantes se observaron a baja relación molar H₂/organoclorado, siendo, pues, necesario un exceso de hidrógeno para minimizar la deposición de especies fuertemente adsorbidas que pueden bloquear los centros activos (Wiersma et al. 1996a, Makkee et al. 1998).

La sinterización del metal parece estar relacionada con el tipo de soporte. Moon et al. (Ju Moon et al. 1998) observaron que la principal causa de desactivación en la hidrodecloración de CF₃CF₂Cl de catalizadores de Pd soportados sobre óxidos era la sinterización del metal. Otros autores han observado una redispersión de la fase activa durante la reacción, pero, en este caso, con carbón activo como soporte (Mori et al. 2004, Ordonez et al. 2001b).

En general, los catalizadores basados en Pt resultan menos activos que los de Pd, sin embargo, en muchos casos muestran una mayor estabilidad en hidrodecloración (Mori et al. 2004, Legawiec-Jarzyna et al. 2006, Chakraborty et al. 2004, Legawiec-Jarzyna et al. 2004b, Legawiec-Jarzyna et al. 2004a). Mori et al. (Mori et al. 2004) han estudiado la actividad de catalizadores metálicos de Pd, Pt, Rh y Ru, soportados sobre carbón activo y SiO₂, en la hidrodecloración de CFC-113. Los catalizadores de Pt resultaron estables con el tiempo de operación (8 horas). Con el catalizador de Pt/SiO₂ se observó un aumento de la conversión de CFC-113. La estabilidad de este catalizador parece estar relacionada con la redispersión que sufre el Pt. Ordoñez et al. (Ordonez et al. 2001a), en la hidrodecloración de tetracloroetileno con catalizadores de Pd y Pt soportados sobre carbón activo, también observaron redispersión, tanto de Pd, como de Pt, tras la reacción. Estos autores relacionan este fenómeno con la presencia de HCl que implica la formación, volatilización y re-deposición de haluros metálicos inestables. Estos haluros pueden ser reducidos por la alta concentración de hidrógeno alimentada.

De esta revisión bibliográfica puede concluirse que los catalizadores basados en metales nobles presentan una alta actividad en la hidrodecloración de clorometanos, si bien hasta el momento no se han descrito catalizadores suficientemente estables para su utilización industrial (no se ha encontrado en la bibliografía ningún catalizador con una actividad aceptable tras 48 horas en operación). Por otra parte, la efectividad de los catalizadores depende en gran medida del soporte empleado y las condiciones de preparación, no habiéndose observado hasta el momento una respuesta unánime sobre

el efecto de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores metálicos soportados en su comportamiento en la HDC de clorometanos. El carbón activo presenta excelentes propiedades para su utilización como soporte, dadas su elevada superficie específica, la posibilidad de conseguir distribuciones de tamaños de poros de un amplio intervalo y la propia naturaleza química de la superficie de los carbones activos, unidas a su estabilidad térmica y química y, en muchos casos, su resistencia mecánica. Su alta resistencia al HCl formado en la reacción de HDC inhibe un aumento de la acidez superficial o una disminución del área superficial, que aumentan los efectos del envenenamiento por HCl y la deposición de coque (Coq et al. 1993, Kim et al. 1995, Ordonez et al. 2001b, Ju Moon et al. 1998, de Souza et al. 2005). Las adecuadas características del carbón activo, junto con la alta actividad de los metales nobles y, en particular, la estabilidad mostrada por el Pt en algunas reacciones de hidrodecloración, permite plantear sistemas catalíticos muy prometedores para su utilización en la HDC de clorometanos en fase gas (Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C).

MATERIALES Y MÉTODOS

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describen los materiales empleados a lo largo del trabajo, los métodos seguidos en la preparación y caracterización de los catalizadores y los equipos y procedimiento experimental empleados para medir la actividad de los mismos.

2.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Se prepararon, caracterizaron y ensayaron varios catalizadores basados en diferentes metales soportados sobre carbón activo. Los materiales empleados y métodos de preparación se describen a continuación.

2.1.1. Materiales

Soporte Catalítico

Como soporte catalítico se usaron tres carbones activos comerciales, suministrados por Erkimia, Merck y Chemviron, cuyas fichas técnicas se resumen en las tablas 2.1, 2.2 y 2.3.

Tabla 2.1. Ficha técnica del carbón activo Erkimia

Descripción	Supersorbón K
Tamaño de partícula	4,0 – 13,0 mm
Densidad aparente	~ 400 Kg·m ⁻³
Contenido en agua	< 5%
Contenido en heteroátomos	< 1% (S, Fe, Ca, Na, Al, K)
Cenizas (600°C)	< 6%

Tabla 2.2. Ficha técnica del carbón activo Merck

Nombre comercial	K30263614
Diámetro de partícula	$\leq 1,5$ mm
Metales pesados	$< 0,01\%$ w/w
Cenizas (600°C)	$< 5\%$ w/w
Sustancias solubles en ácido nítrico	$< 5\%$ w/w
Sustancias solubles en agua	$< 2\%$ w/w

Tabla 2.3. Ficha técnica del carbón activo Chemviron

Descripción	Centaur HSL 8x30
Diámetro de partícula	0,6 - 2,4 mm
Tamaño efectivo	0,8 - 1,0 mm
Densidad aparente	> 560 kg.m ⁻³
Índice de yodo	> 825 mg.g ⁻¹
Cenizas (600 °C)	$< 7 \%$

El volumen de retención, determinado como aquel que es capaz de adsorber un gramo de carbón activo de una disolución acuosa, es $2,4 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, $1,5 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ y $2,0 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, para los carbones Erkimia, Merck y Chemviron, respectivamente.

Precursor de la fase activa

Como reactivos y precursores de fase activa se emplearon los siguientes compuestos:

- Cloruro de paladio (II) anhidro (PdCl_2), puro, 60% Pd. *Sigma-Aldrich*.
- Ácido hexacloroplatínico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), puro, 37% Pt. *Panreac*.
- Cloruro de rodio (III) anhidro (RhCl_3), puro, 49% Rh. *Sigma-Aldrich*.
- Cloruro de rutenio (III) anhidro (RuCl_3), puro, 49% Ru. *Sigma-Aldrich*.
- Ácido clorhídrico 37%, químicamente puro. *Panreac*.

2.1.2. Método de preparación

Preparación del soporte: el carbón activo se molturó y se tamizó para conseguir una fracción del mismo con diámetro de partícula entre 0,25-0,5 mm. El soporte tamizado se introdujo en una estufa a 60 °C durante una noche para eliminar la humedad que pudiera contener.

Obtención del precursor de la fase activa: se pesó la cantidad de la sal del metal necesaria para obtener el contenido de metal deseado en el catalizador (entre 0,5 % - 2 % en peso). La sal se disolvió en una cantidad de agua miliQ correspondiente al volumen de retención del soporte empleado y se acidificó con ácido clorhídrico llevándolo hasta un pH de 1.

Método de incorporación de la fase activa: la fase activa del catalizador se depositó en todos los casos por impregnación de la sal

precursora correspondiente sobre el carbón activo. Se adicionó gota a gota el volumen preparado de la disolución del precursor sobre el soporte seco, mientras éste era removido. El sólido impregnado se dejó secar a temperatura ambiente durante una noche.

Tratamiento térmico y activación del catalizador: después del secado a temperatura ambiente el sólido se introdujo en una mufla a 60 °C y se aumentó la temperatura a razón de 20 °C.h⁻¹ hasta los 100 °C, temperatura a la cual se mantuvo 2 horas. Por último, se redujeron los catalizadores en corriente de hidrógeno a presión atmosférica para activarlo. El proceso se llevó a cabo calentando el catalizador desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada (entre 250 °C-450 °C) con una rampa de 10 °C.min⁻¹ en hidrógeno puro. Una vez alcanzada esta temperatura se mantuvo durante 2 horas. El caudal de hidrógeno empleado fue de 50 cm³N.min⁻¹.

La identificación de los catalizadores preparados se resume en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Identificación de los catalizadores preparados

Catalizador	Metal	Sal precursora	% Metal	Carbón Activo
PdCECl-1,0	Pd	PdCl ₂	1,0	Erkimia
PdCEN-1,0	Pd	Pd(NO ₃) ₂	1,0	Erkimia
RhCECl-1,0	Rh	RhCl ₃	1,0	Erkimia
RuCECl-1,0	Ru	RuCl ₃	1,0	Erkimia
PtCECl-0,5	Pt	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	0,5	Erkimia
PtCECl-1,0	Pt	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	1,0	Erkimia
PtCECl-1,5	Pt	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	1,5	Erkimia
PtCECl-2,0	Pt	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	2,0	Erkimia
PtCMCl-1,0	Pt	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	1,0	Merck
PtCCCl-1,0	Pt	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	1,0	Chemviron

2.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Con el fin de establecer correlaciones entre la actividad del catalizador y sus propiedades físico-químicas y, a su vez, entre éstas y la composición y/o método de preparación del sólido catalítico, se determinaron algunas de las características de los catalizadores empleados.

Las distintas técnicas de caracterización empleadas para el estudio de las propiedades físico-químicas se resumen en la Tabla 2.5, donde son clasificadas en función de la información que proporcionan.

Tabla 2.5. Técnicas de caracterización empleadas

Técnica empleada	Información suministrada	Equipo
Adsorción-desorción de N ₂	Área superficial, volumen y distribución de poros (meso y microporosidad)	Autosorb-1 Quantachrome
Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)	Contenido de fase activa en el catalizador	ICP-MS Elan 6000 Perkin-Elmer Sciex, con autosampler AS 91
Reducción a Temperatura Programada (TPR)	Temperatura de reducción	PulseChemiSorb 2705, Micromeritics
Quimisorción de CO	Dispersión de la fase activa en el catalizador	PulseChemiSorb 2705, Micromeritics
Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	Concentración y estado de oxidación de la fase activa en la superficie del catalizador	5700C Multitechnique System, Physical Electronics
Difracción de Rayos X de policristal (DRX)	Estructura y tamaño de partícula de fase activa del catalizador	X'Pert PRO con geometría $\theta/2\theta$, Panalytical
Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM)	Tamaño y distribución del metal en el soporte	JEOL JEM-2100F a 200 kV
Pirolisis súbita acoplado a GC/MS (Py-GC/MS)	Identificación de compuestos desorbidos	CDS Pyroprobe 1000 HP 5971 GC/MS
Oxidación a temperatura programada (TPO)	Cantidad total de CO ₂ producido	Analizador LECO modelo RC-412
Desorción a temperatura programada (TPD)	Grupos oxigenados en la superficie del carbón activo	Siemens Ultramat 22

2.2.1. Análisis Textural

Adsorción-Desorción de N_2

La estructura porosa de los catalizadores se determinó a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (*Autosorb-1 Quantachrome*).

Las muestras (0,15-0,25 g) se desgasificaron previamente (*VacPrep 061, Micromeritics*) durante 12 horas a 150 °C, para conseguir que la superficie del catalizador quedara limpia, seca y libre de especies adsorbidas.

El valor de la superficie específica de los catalizadores se estableció a partir de los datos correspondientes a las presiones relativas $P/P_0 = 0,03 - 0,3$ utilizando la ecuación BET. El volumen de microporos (< 2 nm) se calculó a partir de la rama de desorción de la isoterma mediante el “método t”, mientras que el volumen de mesoporos estrechos (2 - 8 nm) se determinó a partir del volumen de nitrógeno adsorbido a las presiones relativas $P/P_0 = 0,385 - 0,787$ (LIPPENS et al. 1964).

2.2.2. Composición Química

Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)

Se realizó inicialmente la digestión de las muestras en agua regia, seguida de un tratamiento en horno microondas (*Milestone ETHOS PLUS*).

La determinación cuantitativa del contenido de metal de los catalizadores se realizó por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (*ICP-MS Elan 6000, Perkin-Elmer Sciex*). Esta técnica se basa en la excitación, mediante gas plasmógeno (Ar), de los electrones externos, que al volver a su estado fundamental emiten radiación de una determinada longitud de onda, dando lugar a un espectro característico para cada elemento.

2.2.3. Análisis Superficial

Reducción a Temperatura Programada (TPR).

Es la técnica empleada para determinar la temperatura de reducción de la fase activa del catalizador. Para ello se tomaron 20 mg de catalizador y se introdujo una mezcla 5% H₂/He y un caudal volumétrico de 30 cm³.min⁻¹. El dispositivo está programado para llevar un progresivo aumento de temperatura con una rampa de 10 °C.min⁻¹ hasta llegar a los 900 °C. El ensayo se realizó en un equipo de análisis volumétrico de adsorción de gas de la casa Micromeritics, modelo PulseChemiSorb 2705 con un detector TCD.

Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Se utilizó la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X para determinar la composición y el estado de oxidación de los metales en la superficie externa del catalizador. Esta técnica permite obtener información cualitativa y cuantitativa de la muestra a partir de la energía de ligadura específica de cada elemento y de la relación entre la intensidad de los picos fotoelectrónicos y la concentración de dicho elemento respectivamente.

Los espectros XPS se obtuvieron en un equipo de la casa Physical Electronics, modelo 5700C Multitechnique System. La fuente de excitación fue una radiación de Mg-K α (1253,6 eV). Para todas las muestras se realizaron los espectros generales de la superficie mediante un barrido energético que llegó hasta los 1200 eV con el fin de determinar los elementos presentes en la superficie del catalizador. Por otro lado, se han representado las zonas espectrales correspondientes a las regiones del C (1s), O (1s), Cl (2p), Pd (3d), Pt (4f) y Rh (3d), para determinar los estados de oxidación y ambiente químico en que estos elementos están presentes en la superficie del catalizador.

Oxidación a Temperatura Programada (TPO)

Los estudios de oxidación a temperatura programada se llevaron a cabo en un analizador LECO modelo RC-412. El ensayo se basa en la combustión de una muestra de 1 mg de catalizador en una cápsula de cuarzo depositada dentro de un horno con flujo continuo de oxígeno de 750 cm³N/min. La temperatura del horno varía de 100 a 1100 °C con una rampa de calentamiento constante de 30 °C/min. El catalizador se oxida a medida que reacciona con el oxígeno ultrapuro que entra en el horno, desprendiendo CO y CO₂. A la salida, los gases pasan a través de un lecho catalítico de CuO que transforma el CO en CO₂. Los gases pasan finalmente por una celda de detección mediante espectrometría infrarroja para medir la cantidad total de CO₂ producido.

Pirolisis súbita (flash) acoplada a GC/MS (Py-GC/MS)

Los análisis de Py-GC/MS se llevaron a cabo en un equipo CDS Pyroprobe 100. Esta técnica se basa en el rápido calentamiento de una muestra de 1 mg de catalizador en atmósfera inerte (Helio) a una temperatura de 480 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/ms y manteniendo esta temperatura durante 10 s. El análisis de los compuestos desorbidos se llevó a cabo mediante un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS) HP 5971.

Desorción a Temperatura Programada (TPD)

La desorción a temperatura programada (TPD) se empleó para la determinación de la composición química de la superficie del carbón activo, a través de la descomposición de los grupos oxigenados, que evolucionan como CO y CO₂ al calentar la muestra en atmósfera de N₂. La desorción de los diferentes grupos oxigenados presentes en la superficie del carbón tiene lugar en función de la temperatura de calentamiento (Moreno-Castilla et al. 1995, Figueiredo et al. 1999).

Para llevar a cabo los ensayos de desorción térmica programada las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 900 °C, a una velocidad de 10 °C.min⁻¹, con un caudal de nitrógeno de 200 cm³.min⁻¹ (c.n.). El equipo empleado para realizar estos análisis consta de un horno y una unidad de alimentación, regulación y control de gases, en cuyo interior se localiza un tubo de cuarzo de 4 mm de diámetro. Las muestras se depositaron sobre lana de cuarzo en el interior del tubo permitiendo el paso del gas. La temperatura se controla automáticamente, mediante un controlador

que recibe la señal de un termopar en contacto con la muestra. El caudal de gas se regula mediante un controlador de flujo másico, Brooks modelo 5850 TR. Los gases de salida pasan a dos analizadores de infrarrojo cercano Siemens, modelo Ultramat 22, mediante los cuales se determina la concentración de CO y CO₂ en el gas de salida.

2.2.4. Dispersión metálica

Quimisorción de CO

Esta técnica de caracterización permitió determinar la dispersión de la fase metálica en los catalizadores empleados en este trabajo. Se basa en la quimisorción del monóxido de carbono sobre el metal, lo que permite realizar el cálculo del número de átomos metálicos superficiales que están accesibles a los reactantes.

Para realizar este análisis el catalizador estudiado se somete a una reducción previa en hidrógeno a una temperatura adecuada para que el metal se encuentre totalmente reducido (determinada previamente por TPR) durante 2h. Se deja enfriar la muestra hasta temperatura ambiente y se realiza el análisis a esta temperatura. Se inyectan pulsos a través de la muestra del gas correspondiente (CO), de volumen conocido (50 µL), y se registra, mediante un detector de conductividad térmica (TCD), la cantidad de gas que no se quimisorbe en la muestra, hasta que la señal del detector permanezca constante.

La dispersión metálica (D) viene definida por el cociente de los moles de átomos metálicos accesibles a los reactantes (n_{accs}) entre el número total de moles de metal contenido en el catalizador (n_t):

$$D(\%) = \frac{n_{\text{accs}}}{n_t} \cdot 100$$

Donde n_{accs} se calcula a partir de la fórmula:

$$n_{\text{accs}} = \frac{V_{\text{gas}}}{V_{\text{gas}}^M} \cdot E$$

Siendo V_{gas} el volumen de CO quimisorbido sobre el metal formando una monocapa en condiciones normales, V_{gas}^M es el volumen molar de CO en las mismas condiciones y E se refiere a la estequiometría de la adsorción de CO sobre los átomos de metal ($\text{Metal}_{\text{Accs}}/\text{Gas}_{\text{Ads}}$), que suele aceptarse habitualmente con el valor de 1.

Para la realización de los análisis se utilizó un equipo volumétrico de adsorción de gas de la casa Micromeritics, modelo PulseChemisorb 2705.

Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM)

Esta técnica permite visualizar la microestructura de los catalizadores. Para llevar a cabo este análisis es necesario realizar una preparación previa de la muestra. Los catalizadores fueron suspendidos en etanol y depositados sobre una rejilla de Cu.

El análisis de TEM se realizó en un microscopio JEOL JEM-2100F a 200 kV. El microscopio tiene una resolución de 0,19 nm y está equipado con un detector de campo oscuro anular de gran ángulo (HAADF, *High Angular Annular Dark Field*), una cámara 2 k x 2 k ULTRASCAN 1000 CCD y un sistema Oxford Instruments INCA Energy TEM 250 para el análisis químico por XEDS (Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva).

Los datos de alta resolución se obtuvieron en un microscopio electrónico de transmisión FEI-TITAN, con corrección de aberración, que opera a 300 kV con una resolución de 0,08 nm. Las imágenes STEM se obtuvieron durante periodos de 16-20 s usando un detector HAADF para recoger únicamente electrones dispersados a altos ángulos. En este modo, sólo se emplean los electrones dispersos con un ángulo muy alto para formar la imagen y, como consecuencia, la intensidad de la señal está fuertemente relacionada al número atómico del elemento analizado, haciendo muy sencillo distinguir entre elementos pesados, como el platino, y elementos ligeros, como el carbono del soporte. La caracterización de las muestras se llevó a cabo mediante la formación de imágenes por STEM-HAADF a varios aumentos y análisis químico por XEDS.

2.2.5. Análisis Estructural

Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica revela información detallada sobre la composición química y la estructura cristalina de muestras sólidas. Se basa en las interferencias constructivas que se forman cuando se hace

incidir un haz de Rayos X sobre el sólido, de una longitud de onda del orden de las distancias interatómicas del sólido que se quiere estudiar.

El difractograma de una sustancia depende de la disposición de los átomos que la componen, por lo que es una huella de su estructura, donde la concentración de las diferentes fases cristalinas determina la intensidad de las líneas de difracción.

Los análisis se realizaron en un difractómetro de Rayos X de policristal (*X'Pert PRO, Panalytical*), utilizando la radiación Cu-K α (0,1154056 nm).

2.3. ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

2.3.1. Instalación de Hidrodecloración

La reacción se llevó a cabo en un equipo automatizado Micro-Activity de PID (Figura 2.1). El equipo permite la regulación y control de todos los parámetros de reacción (caudal de gases, temperatura del horno, temperatura del lecho y presión), que están centralizados en un autómata que envía la señal a un ordenador en el que el software (Adkir) permite el control de la reacción (Figura 2.2).

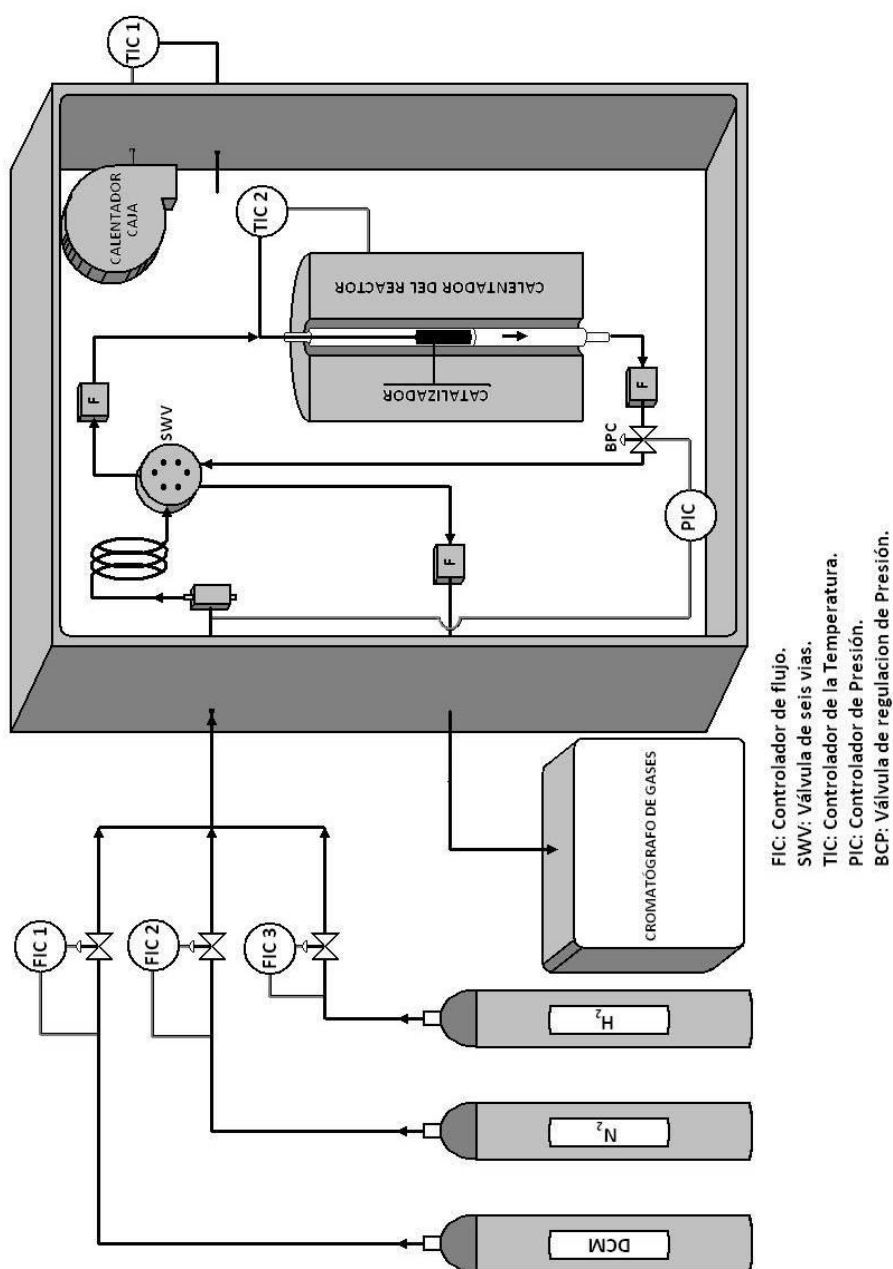


Figura 2.1. Esquema del equipo de reacción

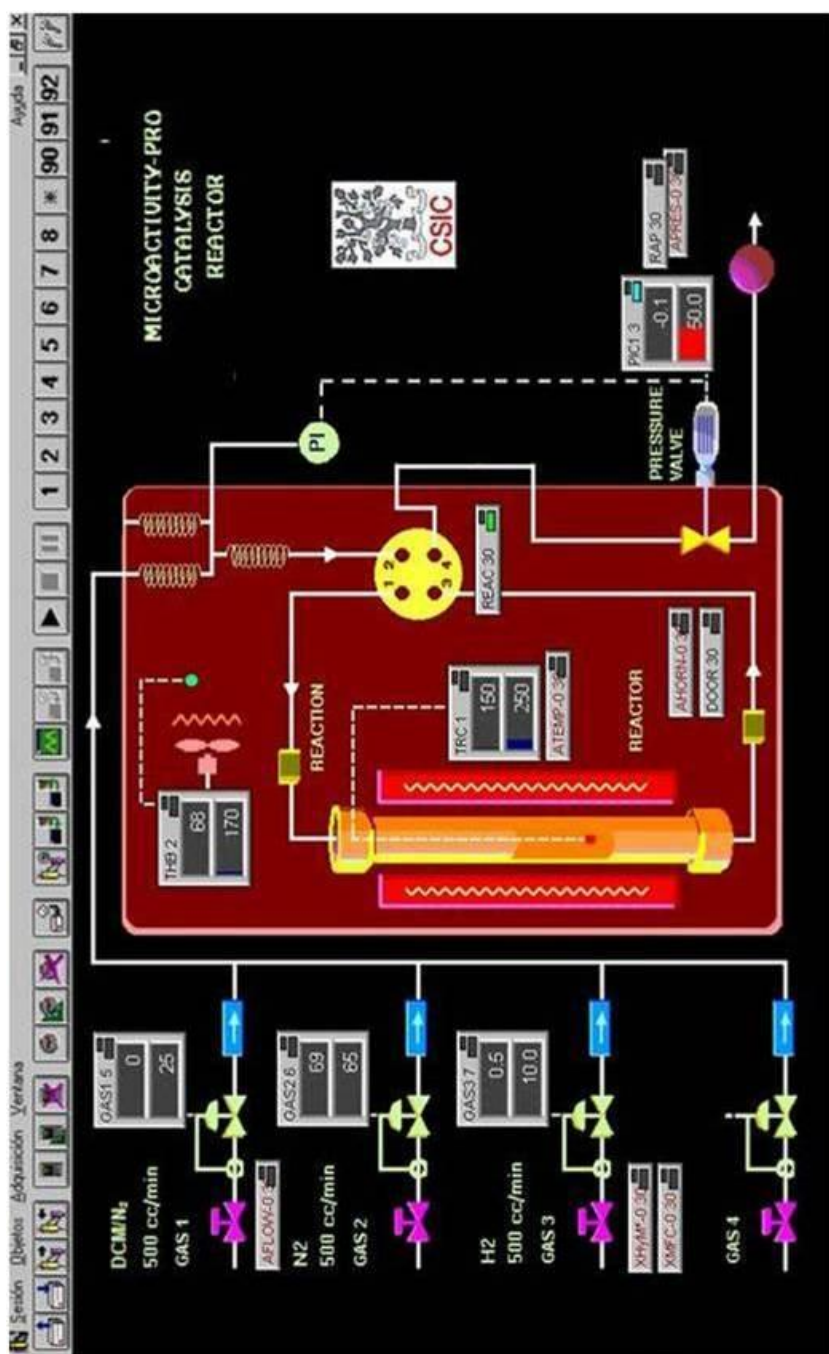


Figura 2.2. Esquema del panel de control del reactor

El reactor empleado para el estudio de la actividad catalítica fue un reactor de lecho fijo catalítico. Se trata de un reactor tubular de cuarzo, con un diámetro interno de 0,95 cm y 30 cm de longitud. En la zona central se encuentra una placa porosa de cuarzo sobre la cual se sitúa una capa de fibra de vidrio, sobre la que se deposita el catalizador de carbón activo en forma granular. La mezcla de gases de reacción se alimenta por la parte superior del reactor en flujo descendente, atravesando el lecho catalítico y se descarga por la parte inferior del mismo (Figura 2.1).

El reactor está ubicado en el interior de un horno y el conjunto se sitúa en un sistema de caja caliente que permite mantener el trazado del proceso a temperaturas de hasta 68 °C, con el objetivo de evitar una posible condensación. El control de temperatura (TIC) se encuentra asistido por dos termopares situados tanto en la caja caliente, como en el propio lecho catalítico. La presión del sistema (PIC) se regula mediante una válvula “back pressure” (BCP) situada a la salida del reactor.

La alimentación de gases se realiza mediante tres líneas de flujo procedentes de botellas independientes que contienen los gases necesarios suministrados por Praxair:

- Clorometano (MCM, DCM o TCM) de concentración conocida, en nitrógeno, como reactante.
- Hidrógeno (H_2) puro, como reactante.

- Nitrógeno (N_2) puro, como gas inerte, usado para diluir el clorometano y ajustar su concentración a la deseada en cada caso.

Los caudales se regulan por controladores de flujo másico electrónicos (Bronkhorst High-Tech B. V.).

Los diferentes gases se hacen llegar a un mezclador desde donde se introducen a una válvula de seis vías (SWV). Esta se utiliza para dirigir la mezcla al sistema de análisis a través de un bypass, para la determinación de los clorometanos presentes en la corriente de alimentación, o bien a través del reactor. El equipo dispone de filtros tanto a la entrada como a la salida del reactor para retener eventuales partículas sólidas que puedan haber quedado en suspensión.

Los experimentos se realizaron de forma continua, ajustando, en cada caso, el caudal gaseoso para conseguir el tiempo espacial requerido.

El sistema de reacción está conectado en serie a un cromatógrafo de gases (VARIAN CP-3800) mediante una tubería de acero inoxidable, que se encuentra calefactada, con el fin de evitar la condensación de los gases que abandonan la caja caliente tras la reacción.

2.3.2. Procedimiento Experimental

La reacción de HDC de organoclorados en fase gas se ve influenciada por distintas variables: concentración de organoclorado

alimentado, presión, caudal total de gas alimentado, masa de catalizador, temperatura de reacción, relación molar H₂/clorometano.

Las condiciones de operación empleadas fueron:

- Presión atmosférica
- Caudal total: 25-100 cm³N.min⁻¹
- Concentración inicial de clorometano = 1000-3500 ppmv
- Relación molar H₂/clorometano = 25-200
- Tiempo espacial (τ): 0,03-1,73 kg.h.mol⁻¹
- Temperatura de reacción: 100-350 °C

Para llevar a cabo los ensayos de actividad, se prepara un lecho de lana de vidrio sobre la placa porosa del reactor, en la que se deposita el catalizador. Así se garantiza el contacto entre el termopar y el lecho catalítico. La cantidad de catalizador introducida se varió entre 0,01 y 0,5 g, dependiendo del tiempo espacial deseado. Una vez cargado el reactor se comprobó la estanqueidad de las conducciones del sistema.

El catalizador se redujo *in situ* en corriente de hidrógeno, a la temperatura necesaria en cada caso. La caja caliente se mantuvo a 68 °C en todo momento.

Una vez concluida la etapa de reducción, se bajó la temperatura del reactor a la temperatura de reacción deseada, circulando una corriente de N₂ (50 cm³N.min⁻¹) a través del lecho.

Para conocer la concentración exacta de clorometano que se alimentaba, se diluyó la mezcla comercial de clorometano/N₂ con nitrógeno puro para conseguir la concentración inicial deseada y se analizó en el cromatógrafo de gases sin pasar por el reactor. Este análisis se repitió seis veces. La concentración de clorometano alimentado se determinó calculando el valor medio de esos análisis.

Por último, se alimentaron las corrientes de clorometano/N₂ e hidrógeno en la proporción deseada para la reacción a través del lecho catalítico, para que tuviera lugar la reacción.

2.3.3. Sistema de análisis de gases

La identificación de los reactantes y productos de la reacción se llevó a cabo mediante la técnica de cromatografía de gases. Se utilizó un cromatógrafo de gases modelo Varian CP-3800 dotado con un detector de ionización de llama (FID). El equipo dispone de una columna empaquetada (CP-SilicaPLOT) de 60 m de longitud y 0,53 mm de diámetro interno y utiliza como gas portador helio. Para analizar los distintos compuestos la temperatura de inyección se fijó en 120 °C, la temperatura del detector fue de 300 °C y la columna se sometió al programa de calentamiento que se muestra en la tabla 2.6.

Tabla 2.6. Programa de calentamiento de la columna cromatográfica

Temperatura (°C)	Velocidad de rampa (°C·min ⁻¹)	Tiempo (min)	Tiempo total (min)
40	-	2,0	2,0
120	20,0	2,0	8,0
184	8,0	0,0 (MCM, DCM) 3,0 (TCM)	16,0 (MCM, DCM) 19,0 (TCM)
185	1,0	0,0 (MCM, DCM) 0,0 (TCM)	17,0 (MCM, DCM) 20,0 (TCM)

En la figura 2.3 se muestra un cromatograma tipo en el que se distinguen los compuestos orgánicos implicados en la reacción.

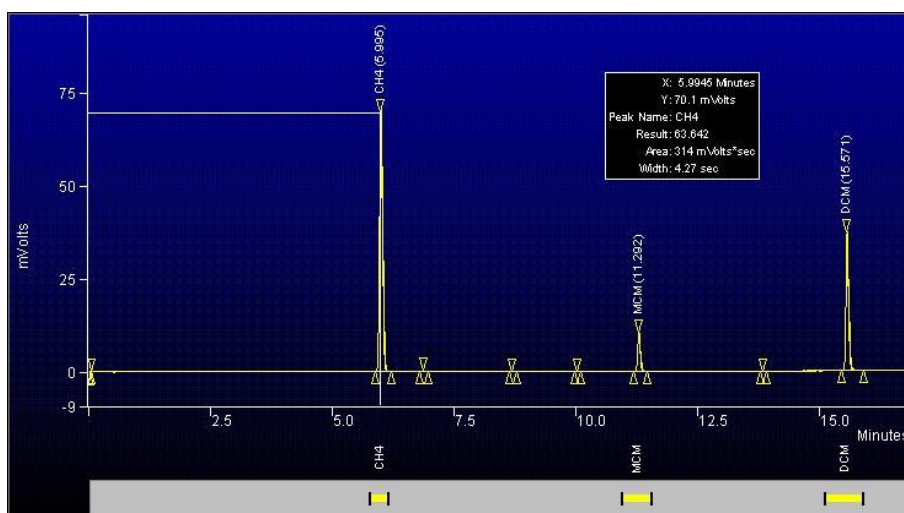


Figura 2.3. Cromatograma tipo de los compuestos implicados en la reacción

La identificación y cuantificación de los compuestos analizados se realizó a partir de calibrados absolutos obtenidos con patrones de concentraciones conocidas.

2.3.4. Expresión de los Resultados

Los resultados obtenidos a partir del análisis cromatográfico se expresan de acuerdo con las siguientes definiciones:

Conversión de Clorometano

$$X_A (\%) = \frac{\text{moles de clorometano transformados}}{\text{moles de clorometano alimentados}} \cdot 100$$

Rendimiento a un producto i

$$R_i (\%) = \frac{\text{moles de clorometano transformados en } i}{\text{moles de clorometano alimentados}} \cdot 100$$

Selectividad a un producto i

$$S_i (\%) = \frac{\text{moles de clorometano transformados en } i}{\text{moles de clorometano transformados}} \cdot 100$$

Turnover Frequency (TOF)

$$\text{TOF} = \frac{\text{moléculas de clorometano transformadas}}{\text{átomos de metal accesible} \cdot \text{tiempo}}$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. HDC DE CLOROMETANOS CON CATALIZADORES DE Pd SOPORTADOS SOBRE CARBÓN ACTIVO

En trabajos anteriores (de Pedro et al. 2006, de Pedro 2007) se llevó a cabo el estudio de la actividad de catalizadores de paladio soportado sobre carbón activado, preparados en el laboratorio, en la hidrodecloración de diclorometano (DCM). En estos trabajos se obtuvieron muy buenos resultados de actividad y selectividad a compuestos no clorados. En la presente Tesis se estudia la aplicación de estos catalizadores a la hidrodecloración de otros clorometanos, como monoclorometano (MCM) y cloroformo (TCM).

En este capítulo se compara la reactividad de los tres compuestos citados (mono-, di- y triclorometano), se estudia el efecto de las condiciones de operación en el proceso y se propone un esquema de reacción para la hidrodecloración catalítica. Además, se analizan las posibles causas que provocan la pérdida de actividad de estos catalizadores, relacionándola con la evolución de diferentes propiedades físico-químicas durante la reacción, y se lleva a cabo el estudio de la influencia de la sal precursora de Pd utilizada para la preparación del catalizador en la actividad y selectividad del mismo.

Por último, se realiza el estudio de la cinética del proceso, desarrollando un modelo capaz de predecir la velocidad de reacción a partir de un mecanismo que describa la hidrodecloración de clorometanos en fase gas. Esta información es imprescindible para el posterior diseño del reactor químico y su posible aplicación a escala industrial.

3.1 HDC CON EL CATALIZADOR PREPARADO CON PdCl_2

3.1.1. Efecto de las condiciones de operación.

Se estudió la HDC de los tres clorometanos (TCM, DCM y MCM) con el catalizador preparado a partir de cloruro de paladio (PdCl_2) en diferentes condiciones de operación. El catalizador se preparó mediante el procedimiento y en las condiciones detallados en el capítulo de Materiales y Métodos. Se estudió el efecto del tiempo espacial, entre 0,08 y 1,73 kg.h.mol^{-1} , y de la temperatura de reacción, entre 150 y 250 °C.

Las Figuras 3.1 a 3.3 muestran la evolución de la conversión de MCM, DCM y TCM, respectivamente, con el tiempo espacial a diferentes temperaturas de reacción.

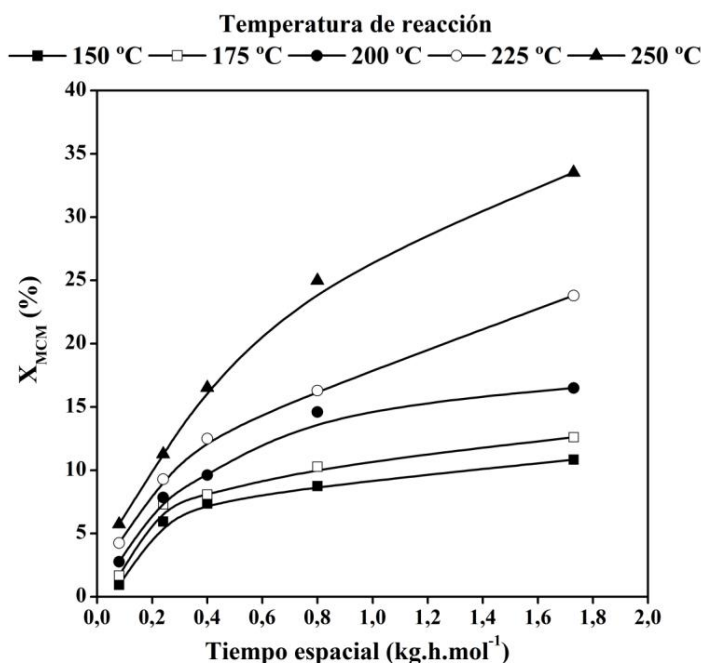


Figura 3.1. Conversión de MCM frente a tiempo espacial, a diferentes temperaturas (°C)

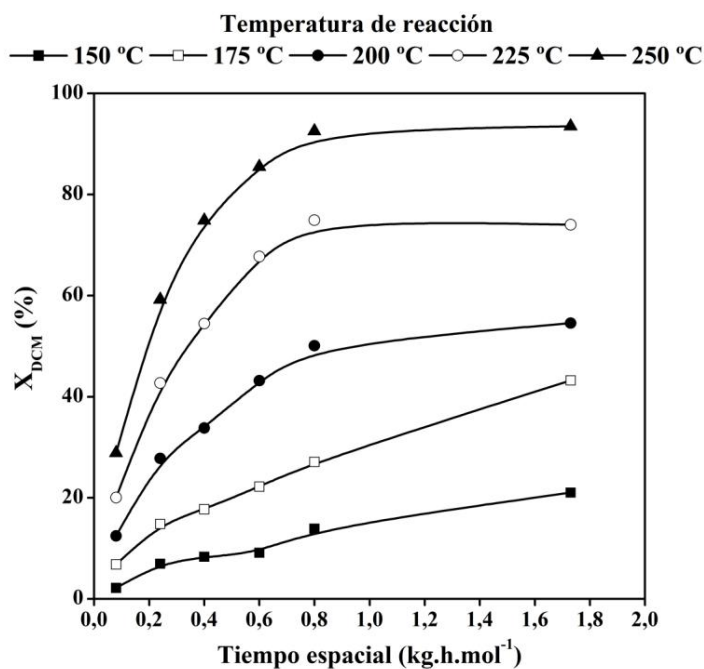


Figura 3.2. Conversión de DCM frente a tiempo espacial, a diferentes temperaturas (°C).

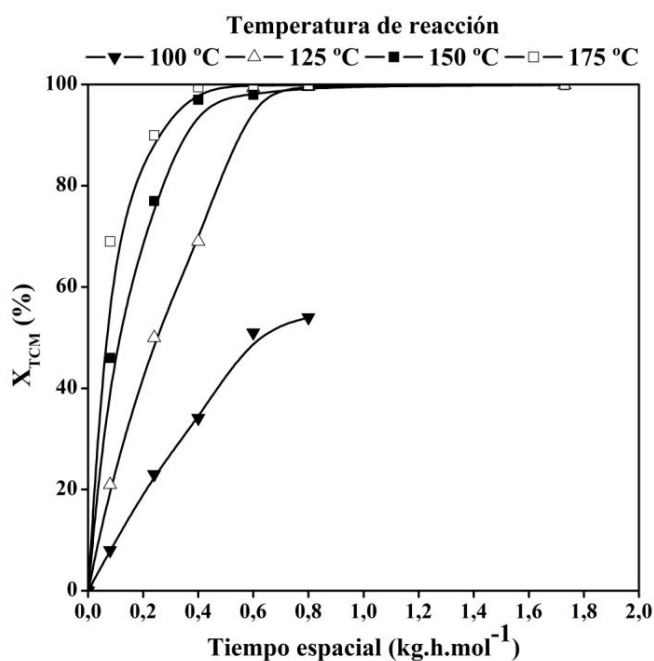


Figura 3.3. Conversión de TCM frente a tiempo espacial, a diferentes temperaturas (°C).

Como se puede ver en la figura 3.1, la conversión de MCM se mantuvo en valores bajos dentro del amplio intervalo de las dos variables estudiadas. Tanto el incremento de la temperatura de reacción como el del tiempo espacial produjeron un aumento de la conversión, aunque esta no rebasó un 35% en las condiciones más favorables.

En la reacción de DCM (Figura 3.2) se obtuvieron valores de conversión más elevados, pero solamente a la temperatura de operación más alta (250 °C) y con tiempos espaciales superiores a 0,8 kg.h.mol⁻¹ se consiguió superar el 90% de conversión.

El cloroformo mostró la mayor reactividad de los tres clorometanos investigados. En este caso, se alcanzó conversión completa a un tiempo espacial y una temperatura de reacción relativamente bajos (0,6 kg.h.mol⁻¹ y 125 °C, respectivamente) (Figura 3.3).

En todo el intervalo de condiciones de operación estudiado, la reactividad aumentó de forma considerable con el contenido en cloro del compuesto de partida, siguiendo la secuencia CHCl₃>CH₂Cl₂>CH₃Cl. Los resultados obtenidos están de acuerdo con los publicados por otros autores (Ordonez et al. 2000, Mori et al. 2002). Ordoñez et al. (Ordonez et al. 2000), por ejemplo, atribuyeron la diferencia entre las reactividades de estos compuestos a los valores de energía de disociación del enlace C-Cl (325 kJ/mol para TCM, 339 kJ/mol para DCM y 351 kJ/mol para MCM), siendo la reactividad mayor cuando menor es esta energía de disociación. Por otro lado, en un trabajo reciente basado en el estudio teórico de la hidrodechloración

de clorometanos sobre un catalizador de Pd/C usando la Teoría Funcional de Densidad (DFT) (Omar et al. 2011), Omar et al. encontraron que el carácter exotérmico de la adsorción disociativa de los clorometanos disminuyó con el número de átomos de cloro de la molécula, resultados que explican la tendencia en la reactividad de estos compuestos en la reacción de hidrodecloración encontrada.

En cuanto a la selectividad a productos de reacción, el CH₄ fue el único producto de reacción detectado en la HDC de MCM. La distribución de productos de reacción en la HDC de DCM y TCM se resume en las Tablas 3.1 y 3.2, respectivamente.

Como se puede ver, el aumento del contenido en cloro de la molécula condujo a una mayor diversidad de productos, obteniéndose etano y pequeñas cantidades de propano en la HDC de DCM y compuestos de hasta cuatro átomos de carbono en la de TCM. Por otro lado, la selectividad a CH₄ disminuyó de forma acusada al aumentar el contenido en cloro del clorometano de partida, siendo el único producto de HDC en el caso de la reacción de monoclорometano, como se ha indicado anteriormente.

Tabla 3.1. Distribución de productos en la HDC de DCM con el catalizador PdCECl-1,0

τ (kg.h.mol ⁻¹)	T (°C)	Selectividad (%)			
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CH ₃ Cl
0,08	150	84,3	--	--	15,7
	175	78,0	9,4	--	12,6
	200	74,5	15,6	--	9,9
	225	68,0	22,3	1,7	8,0
	250	62,7	27,9	2,2	7,2
0,24	150	81,5	2,9	--	15,6
	175	79,0	8,4	--	12,6
	200	75,0	14,0	0,8	10,2
	225	69,5	20,8	1,3	8,4
	250	63,4	27,4	1,9	7,3
0,4	150	79,5	3,5	--	17,0
	175	78,8	7,7	--	13,5
	200	75,4	13,1	0,7	10,8
	225	70,0	20,1	1,2	8,7
	250	63,6	27,3	1,8	7,3
0,6	150	79,9	3,1	--	17,0
	175	78,9	7,5	--	13,6
	200	75,8	12,7	0,7	10,8
	225	70,5	19,8	1,1	8,6
	250	64,5	26,6	1,6	7,3
0,8	150	79,5	3,1	--	17,4
	175	78,9	7,2	--	13,9
	200	76,0	12,4	0,6	11,0
	225	70,9	19,2	1,1	8,8
	250	64,8	26,5	1,6	7,1
1,73	150	79,3	2,1	--	18,6
	175	79,2	5,9	--	14,9
	200	77,4	10,4	0,5	11,7
	225	73,6	16,6	0,8	9,0
	250	67,9	23,9	1,4	6,8

Tabla 3.2. Distribución de productos en la HDC de TCM con el catalizador PdCECl-1,0

τ (kg.h.mol ⁻¹)	T (°C)	Selectividad (%)							
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	DCM	MCM
0,08	125	44,7	30,7	1,0	13,2	--	5,7	3,4	1,3
	150	39,4	33,6	1,1	14,8	0,5	6,6	2,6	1,4
	175	32,7	36,4	1,8	16,2	0,9	7,5	3,0	1,5
0,24	125	48,6	30,1	0,4	11,2	--	4,3	4,5	0,9
	150	44,6	33,0	0,4	12,6	--	5,0	3,4	1,0
	175	37,2	37,1	0,6	14,4	0,2	6,0	3,3	1,2
0,4	125	48,5	30,0	0,0	10,9	--	4,0	5,1	1,5
	150	45,4	32,9	0,0	12,1	--	4,6	3,7	1,3
	175	37,8	37,6	0,0	14,5	--	5,9	3,5	0,9
0,6	125	52,7	28,3	0,0	8,9	--	3,0	4,7	2,4
	150	47,8	32,6	0,0	11,1	--	3,9	3,0	1,6
	175	41,4	37,4	0,0	12,9	--	4,7	2,5	1,1
0,8	125	50,6	29,7	0,0	10,2	--	3,4	4,8	1,3
	150	45,8	33,2	0,0	12,2	--	4,7	3,2	0,9
	175	38,2	37,8	0,0	14,4	--	5,8	2,9	0,9
1,73	150	49,1	30,9	0,0	11,0	--	4,2	4,0	0,8
	175	42,7	34,5	0,0	13,3	--	5,3	3,0	1,2

En todos los casos la selectividad a productos no clorados fue alta, siempre por encima del 80%. La menor selectividad a metano observada en la HDC de TCM no se asocia con una mayor selectividad a compuestos clorados, sino con el aumento en la formación de productos de condensación. Además, la selectividad total a productos clorados fue significativamente menor en el caso del cloroformo que en del diclorometano, aunque a partir del primero se formaron tanto monoclorometano como diclorometano.

En la HDC de DCM, el CH₄ fue con mucho el producto principal de reacción. La selectividad a MCM disminuyó al aumentar

la temperatura de reacción, siendo menor del 10% a 200 °C. Como se puede ver en la Tabla 3.1, la temperatura ejerce una influencia significativa en la distribución de los productos de reacción, mientras que el tiempo espacial no influye de manera importante. La selectividad a hidrocarburos de más de un átomo de carbono (principalmente etano y pequeñas cantidades de propano) está favorecida por el incremento de la temperatura de reacción, en detrimento de metano y monoclorometano.

En la HDC de TCM (Tabla 3.2) es importante destacar la alta selectividad a compuestos no clorados, siempre por encima del 90% y en la mayoría de los casos incluso del 95%. El CH₄ volvió a ser de nuevo el producto principal de reacción, pero en este caso los porcentajes de etano cobraron mayor importancia, junto con el propano y butano. También se detectaron pequeñas cantidades de etileno y propileno a bajos tiempos espaciales. Como en el caso del DCM, el tiempo espacial no parece tener un efecto significativo en la distribución de productos, mientras que la temperatura de reacción sí afecta de manera importante. La selectividad a productos clorados disminuyó al aumentar la temperatura. Por otra parte, y de la misma forma que con el DCM, la selectividad a hidrocarburos de más de un átomo de carbono aumentó con la temperatura, en detrimento de CH₄ y DCM, manteniéndose la selectividad a MCM prácticamente constante (alrededor del 1%) en todo el intervalo de temperatura para los distintos tiempos espaciales ensayados.

3.1.2. Esquema de reacción

En las Figuras 3.4 y 3.5 se representa la evolución del rendimiento y la selectividad a productos de reacción frente al tiempo espacial, a una temperatura de 250 °C, para la HDC de DCM (Figura 3.4) y a 150 °C para la de TCM (Figura 3.5).

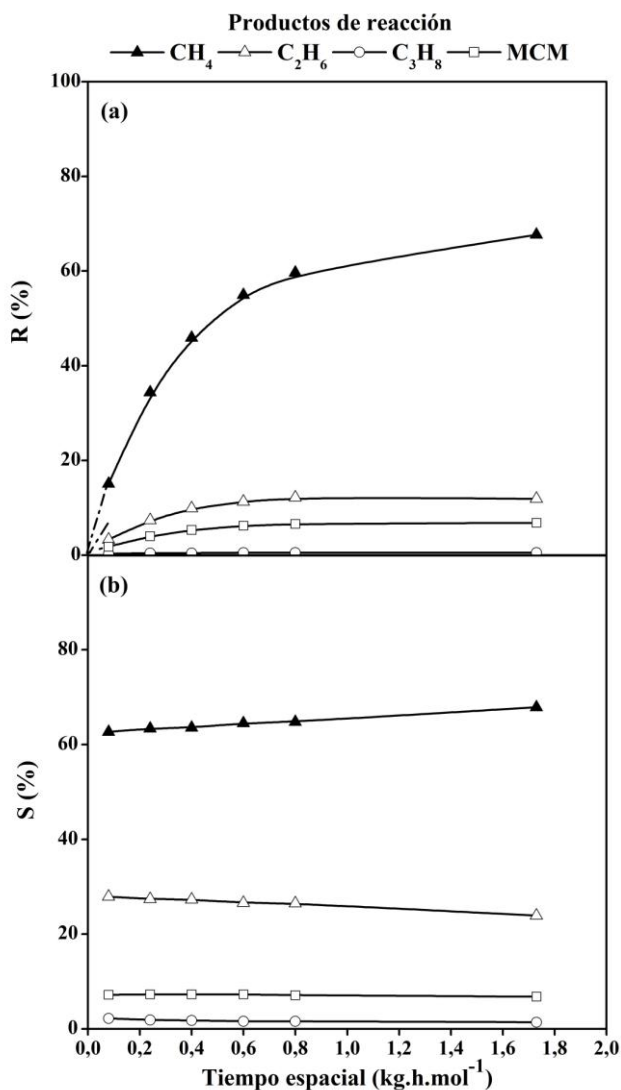


Figura 3.4. Evolución del rendimiento y selectividad a productos de reacción con el tiempo espacial en la HDC de DCM

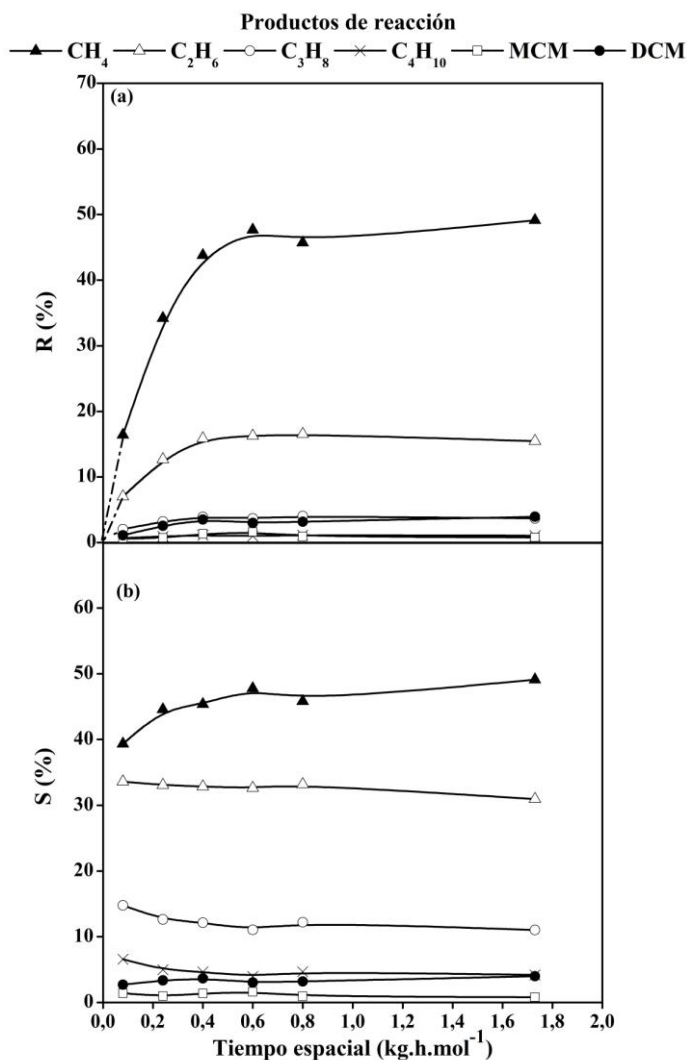
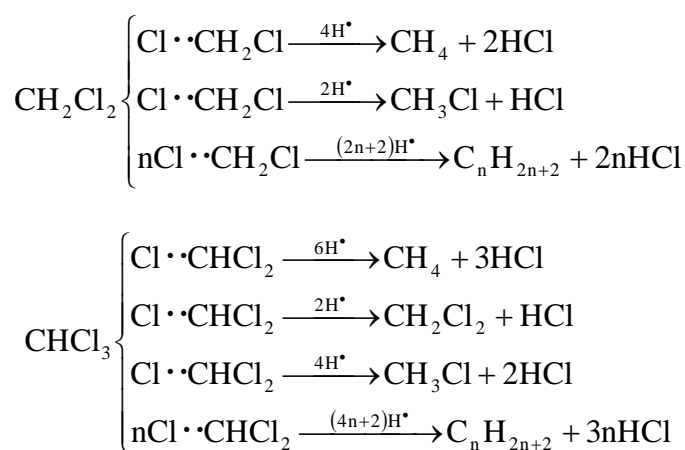


Figura 3.5. Evolución del rendimiento y selectividad a productos de reacción con el tiempo espacial en la HDC de TCM

En ambos casos se puede observar cómo aumentó el rendimiento a todas las especies desde los tiempos espaciales más bajos, lo que indica que todos los compuestos son productos primarios de reacción, es decir, que se forman a partir del radical clorado derivado del compuesto de partida (diclorometano o

cloroformo). Consecuentemente, las selectividades a todos los productos mostraron un valor positivo a tiempo espacial nulo (Figura 3.4.b y 3.5.b). Es generalmente aceptado que la HDC transcurre a través de la adsorción disociativa, tanto del correspondiente clorometano como del hidrógeno, en la superficie del catalizador (de Pedro et al. 2006, Gomez-Sainero et al. 2002). Teniendo en cuenta esto, con los resultados obtenidos se propone el siguiente esquema de reacción tanto para el DCM como para el TCM:



Metano, MCM y DCM se formarían por hidrogenación del radical clorado adsorbido en la superficie del catalizador, mientras que los productos de condensación procederían de la reacción de dos o más de estos radicales e hidrógeno.

El hecho de que el CH₄ fuera el único producto de reacción en la HDC de MCM es otra evidencia de que la formación de productos con más de un átomo de carbono ocurre a través de los radicales organoclorados intermedios. La adsorción disociativa del MCM lleva a un intermedio no clorado CH₃[•], que parece tener baja reactividad en

la reacción de condensación. El aumento en la proporción de productos de condensación al aumentar el contenido en cloro del clorometano está de acuerdo con el esquema de reacción propuesto y con el aumento de la reactividad al aumentar el número de átomos de cloro de la molécula (Mori et al. 2002).

Las selectividades a compuestos organoclorados permanecieron constantes a lo largo del rango estudiado de tiempo espacial (Figuras 3.4.b y 3.4.b), confirmando que el metano se produce exclusivamente a partir del reactante en un solo paso, sin desorción de los intermedios. Como la sustitución simultánea de todos los átomos de Cl por átomos de H parece ser difícil, en trabajos anteriores se propuso la sustitución mediante un mecanismo concertado para la hidrodecloración de tetracloruro de carbono (Gomez-Sainero et al. 2004). Este proceso tiene lugar en la fase adsorbida, en el mismo centro activo, vía un mecanismo rastrillo (“rake-type”) en el que los intermedios permanecen adsorbidos. Este mecanismo se da hasta que se forma el precursor de metano adsorbido (*CH_4) y se desorbe de la superficie como un producto final estable, a la vez que se forma una cantidad estequiométrica de HCl. Habría que considerar que este mecanismo no incluye ninguna transformación física real de las especies superficiales. Simplemente representa el cambio progresivo que el intermedio complejo adsorbido sufre a lo largo de la reacción, de Cl*CHCl_2 o $\text{Cl*CH}_2\text{Cl}$ a *CH_4 , en el mismo sitio activo. Además, este mecanismo podría explicar por qué el metano aparece como producto primario de CHCl_3 a pesar de que la transformación de tres enlaces C-Cl en C-H resulta complicada. Este mecanismo ha sido también propuesto por otros

autores (Cortés et al. 1974, Seoane et al. 1980, Schoenmaker-Stolk et al. 1987).

En general, la selectividad total a hidrocarburos de más de un átomo de carbono disminuyó al aumentar el tiempo espacial. En estudios de nuestro grupo donde se analizó la naturaleza y el papel de los centros activos de Pd en esta reacción (de Pedro et al. 2006, Gomez-Sainero et al. 2002), se encontró que éstos poseían una naturaleza dual y estaban constituidos por la asociación de dos especies vecinas, Pd metálico y Pd electro-deficiente: $[Pd^0 + Pd^{n+}]$. El hidrógeno se quimisorbe y se disocia homolíticamente en el Pd^0 para dar la especie Pd-H (H^{\cdot}), mientras que el clorometano se quimisorbe sobre Pd^{n+} . La formación de los productos de condensación implica la reacción de dos o más radicales clorados adsorbidos, así que la menor concentración de reactante a mayores tiempos espaciales lleva a una mayor dificultad de encontrar un reactante adsorbido cerca, disminuyendo así la selectividad a productos de condensación. De la misma forma, la mayor proporción de hidrógeno relativa a las especies cloradas adsorbidas, provoca un ligero aumento de la selectividad a metano al aumentar el tiempo espacial.

3.1.3. Estabilidad del catalizador

Como se ha observado en trabajos anteriores para la HDC de diclorometano, los catalizadores sufren una rápida desactivación con el tiempo de operación (de Pedro et al. 2006, Ordonez et al. 2001b). Con el objeto de analizar la estabilidad del catalizador en la HDC de los tres clorometanos se realizaron experimentos de larga duración. Las condiciones de operación utilizadas en el caso del TCM fueron

un tiempo espacial de $0,24 \text{ kg.h.mol}^{-1}$ y 150°C de temperatura. Para el DCM y el MCM se realizaron los ensayos en las mismas condiciones, $1,73 \text{ kg.h.mol}^{-1}$ y 250°C .

En la figura 3.6 se muestra la evolución de la conversión de los tres clorometanos con el tiempo en operación.

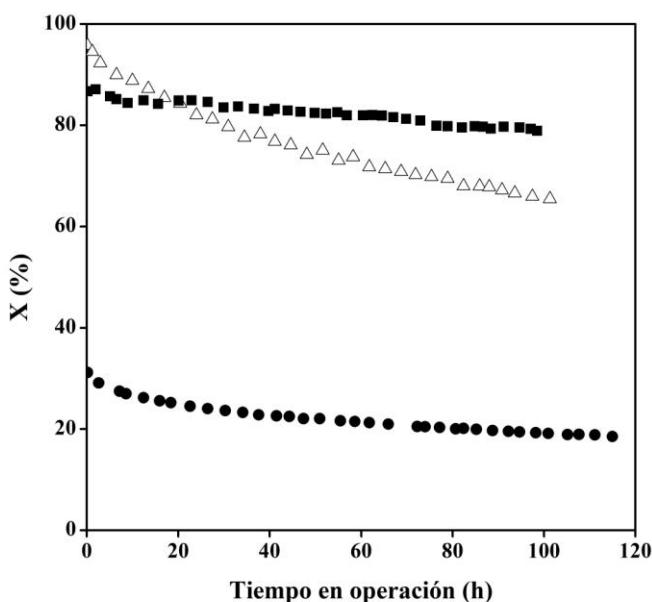


Figura 3.6. Evolución de la conversión de MCM (●), DCM (Δ) y TCM (■) con el tiempo en operación

En todos los casos se observó una pérdida de actividad gradual, que fue significativamente más rápida y pronunciada en el caso de DCM.

En la figura 3.7 se representa la selectividad a productos de reacción en la HDC de DCM (Figura 3.7.a) y TCM (Figura 3.7.b). En la hidrodechloración de MCM la selectividad a CH_4 (único producto

de reacción en este caso), se mantuvo constante a lo largo de todo el tiempo de operación.

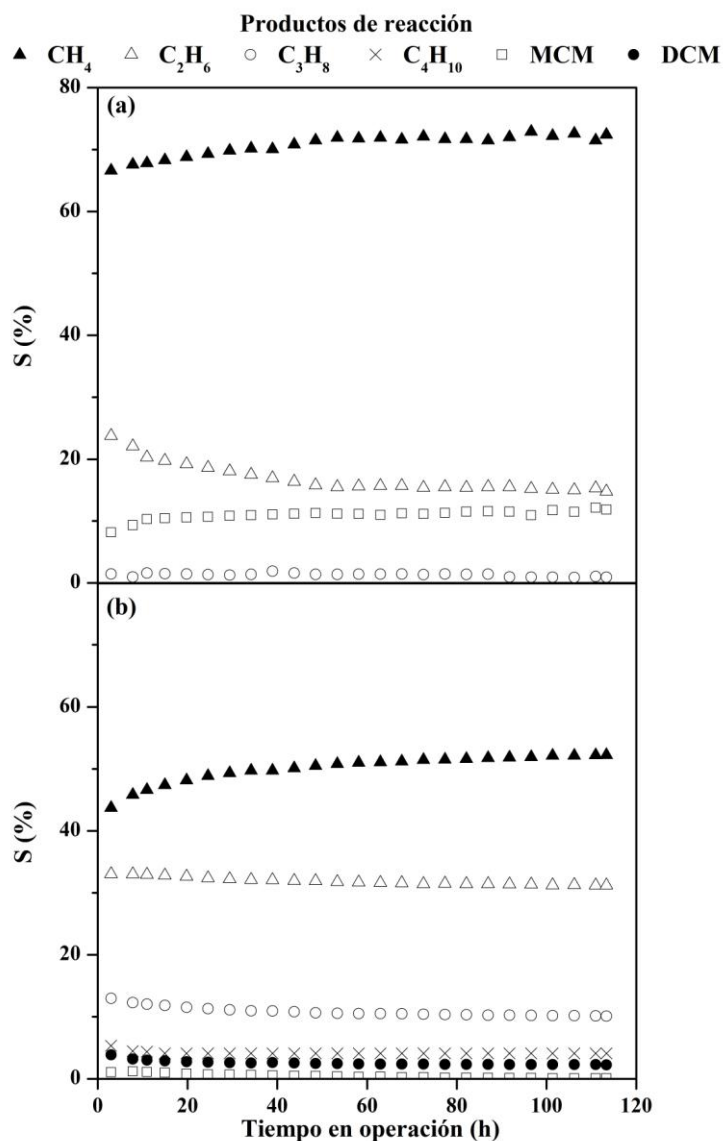


Figura 3.7. Evolución de la selectividad a productos de reacción con el tiempo en operación en la HDC de DCM (a) y de TCM (b).

En el caso del TCM, la selectividad a CH_4 aumentó ligeramente con el tiempo de operación mientras que la selectividad

hacia hidrocarburos de más de un átomo de carbono disminuyó. La selectividad a compuestos clorados (DCM y MCM) se mantuvo constante a lo largo del tiempo y en valores por debajo del 10 %. En la HDC de DCM también se observó un ligero aumento de la selectividad a CH₄ con el tiempo de operación (Figura 3.7.a). La selectividad a MCM aumentó ligeramente según se va desactivando el catalizador. Como se observa en la figura, el aumento en las selectividades hacia estos dos compuestos va acompañado de una disminución en la selectividad a etano.

Con el fin de profundizar en las causas de desactivación del catalizador, se realizó la caracterización del mismo antes y después de los experimentos de las Figuras 3.6 y 3.7.

La Tabla 3.3 resume los resultados de ICP-MS, isoterma de adsorción y quimisorción de CO.

Tabla 3.3. Caracterización del catalizador de Pd virgen (F) y usado durante 100 h.

Catalizador	Contenido Pd (% peso)	S_{BET} (m²/g)	Volumen Microporos (cm³/g)	D (%)
PdCECl-1,0 F	0,86	1236	0,49	38
PdCECl-1,0 MCM	0,95	1254	0,53	20
PdCECl-1,0 DCM	0,85	1282	0,53	9
PdCECl-1,0 TCM	0,93	1242	0,54	12

El análisis del contenido de Pd mediante ICP-MS no mostró variaciones significativas, lo que indica que la disminución de

actividad no está causada por la pérdida de fase activa durante la reacción.

En la figura 3.8 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K del catalizador antes y después de la reacción. Como puede verse, mantienen la misma forma y se sitúan muy próximas entre sí, lo que revela que no existen cambios sustanciales en la estructura porosa bajo las condiciones de operación empleadas. El área BET del catalizador no varió tras las 100 h de reacción, lo que indica que no se puede atribuir la desactivación a la deposición de coque.

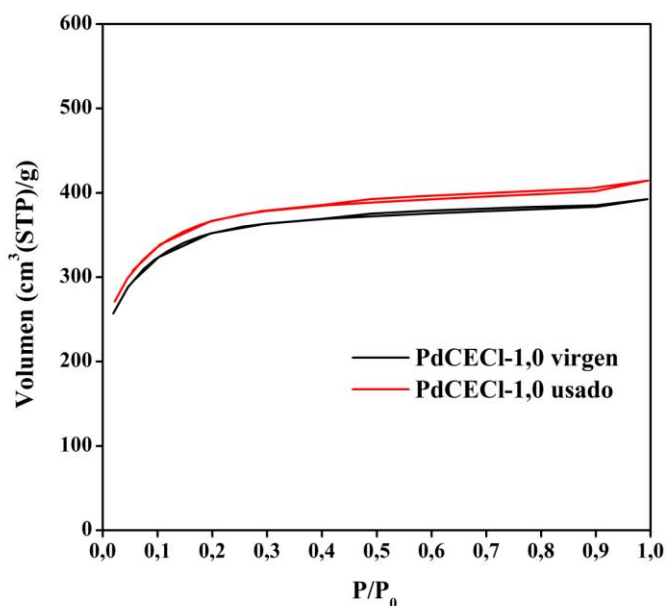


Figura 3.8. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 del catalizador PdCECl-1,0 antes y después de usado durante 100 h.

Los resultados de quimisorción de CO indicaron una disminución considerable del volumen adsorbido sobre el catalizador tras la HDC de los tres clorometanos, que está relacionada con una

menor dispersión de la fase activa. Este descenso de la dispersión metálica siguió el orden DCM>TCM>MCM, concordante con la pérdida de actividad sufrida por el catalizador en la HDC de cada uno de estos compuestos.

La disminución de Pd accesible puede deberse a dos causas. Por un lado, el metal puede sufrir una sinterización en las condiciones de reacción utilizadas, aumentando así el tamaño de partícula metálica, lo que disminuiría la superficie activa accesible. Por otro lado, los centros activos pueden sufrir un bloqueo parcial debido a la adsorción irreversible de reactantes y/o productos de reacción, siendo menor la superficie metálica activa accesible a la reacción. Mediante DRX del catalizador se observó que no se produce sinterización de la especie metálica durante la hidrodecloración en las condiciones de operación utilizadas. Estos resultados se estudian de forma más detallada en el capítulo siguiente (Capítulo 4) de esta memoria.

Las curvas de TPO (Oxidación a Temperatura Programada) proporcionan una medida directa de la cantidad de carbono gasificado en función de la temperatura de oxidación a partir de la cantidad de CO₂ formado. En la Tabla 3.4 se resumen los resultados de estos ensayos, en términos de temperatura inicial y final de oxidación y porcentaje en C, con el catalizador antes y después de los experimentos de las Figuras 3.6 y 3.7.

Tabla 3.4. Resultados de TPO del catalizador de Pd/C virgen (F) y después de usado durante 100 h.

Catalizador	T_{inic} (°C)	T_{final} (°C)	% C
PdCECl-1,0 F	482	570	85,6
PdCECl-1,0 MCM	485	560	92,0
PdCECl-1,0 DCM	480	570	93,0
PdCECl-1,0 TCM	520	590	88,8

El análisis del porcentaje de C desprendido durante la oxidación de las muestras presentó un aumento de éste tras su empleo en la HDC de los tres organoclorados, lo que indicaría la deposición de compuestos carbonosos en el catalizador durante la reacción, siguiendo el orden DCM>MCM>TCM.

Tanto para el catalizador virgen, como después de usado se observó que la oxidación de las muestras tiene lugar a temperaturas relativamente elevadas, entre 480 °C y 590 °C. En el caso del catalizador usado con TCM la combustión comenzó a mayor temperatura (520 °C), indicando una menor reactividad de las especies de carbono presentes en la muestra. No se observaron picos de desorción de CO₂ a temperaturas entre 300 y 350 °C en los catalizadores usados, que otros autores han asociado a la combustión de coque (Gonzalez et al. 2009, Ordonez et al. 2001b). Por otro lado, como se ha comentado anteriormente, no se observó bloqueo de la estructura porosa del catalizador, por lo que el aumento en la proporción de carbono debe estar asociado a la combustión de compuestos adsorbidos mediante interacciones más fuertes y, por lo tanto, menos reactivos.

Las Figuras 3.9 y 3.10 muestran los espectros de XPS de Pd de los catalizadores frescos, reducidos y usados. Los resultados se resumen en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Resultados de XPS del catalizador virgen (F), reducido (R) y usado (100 h)

Catalizador	% Pd _{at}	% Pd ⁰	% Pd ⁿ⁺	% Cl _{at}	% Cl _{inorg}	% Cl _{org}
PdCECl-1,0 F	0,17	4,5	95,5	0,35	49,2	50,8
PdCECl-1,0 R	0,32	52,9	47,1	0,11	46,8	53,2
PdCECl-1,0 MCM	1,34	59,1	40,9	0,25	70,4	29,6
PdCECl-1,0 DCM	0,25	62,3	37,7	0,13	29,2	70,8
PdCECl-1,0 TCM	0,95	65,7	34,3	1,36	16,0	84,0

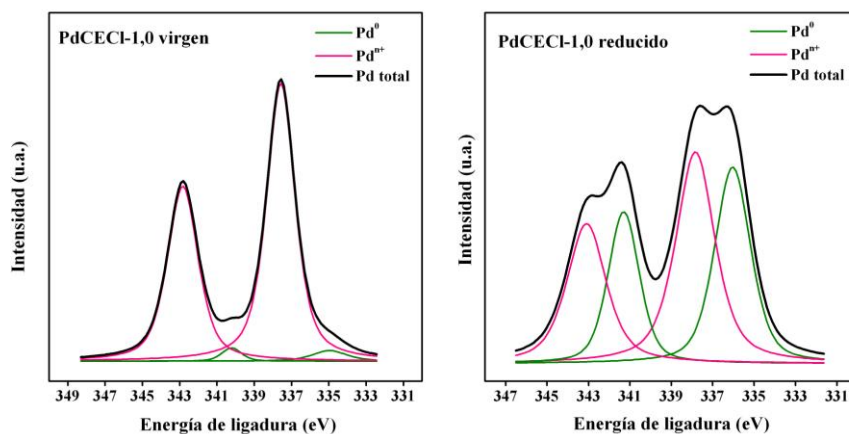


Figura 3.9. Espectros XPS del catalizador virgen y reducido

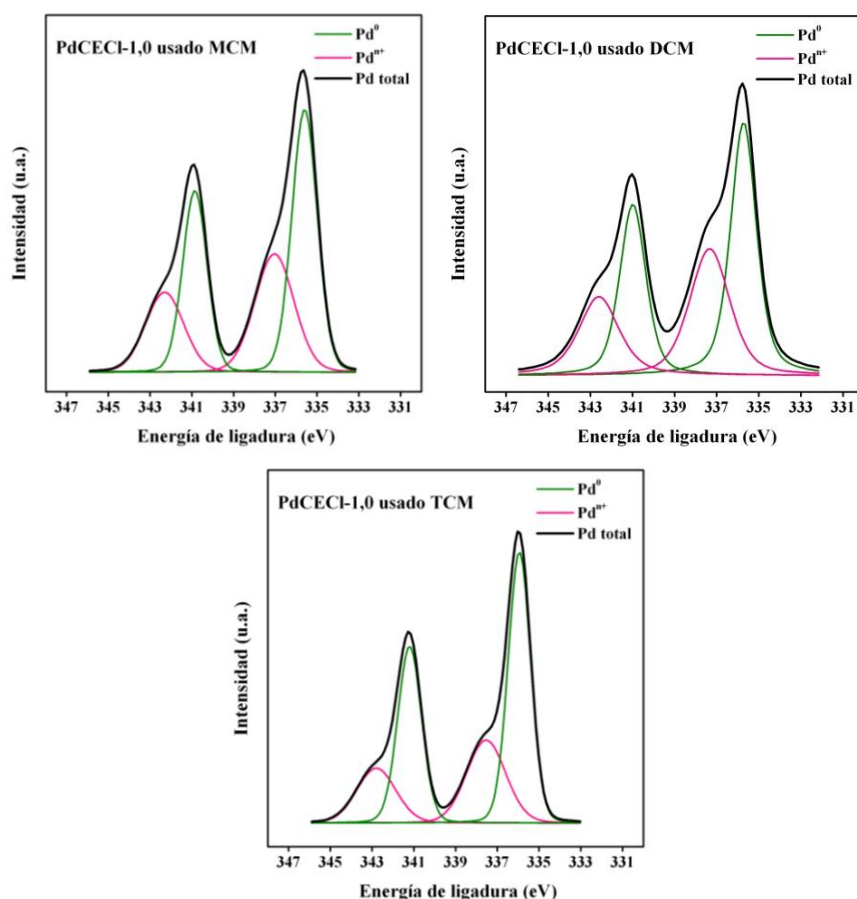


Figura 3.10. Espectros XPS del catalizador usado tras 100 h en operación.

Los resultados revelaron un aumento en la proporción de Pd atómico en la superficie del catalizador después de usado en las reacciones de HDC con MCM y TCM, indicando que las especies de Pd migran a la superficie externa del catalizador durante el proceso. Este mismo comportamiento ha sido observado por otros autores con catalizadores de Pd soportado sobre TiO₂ usados en la HDC de TCM (Gonzalez et al. 2009). Sin embargo, cuando se analizó el catalizador usado con DCM se apreció que la proporción de Pd atómico no sufría cambios significativos durante el tiempo en operación.

De acuerdo con estudios anteriores (de Pedro et al. 2006, Gomez-Sainero et al. 2002), el espectro de los orbitales 3d del Pd mostró la existencia de dos especies de Pd metálico (Pd^0) y electro-deficiente (Pd^{n+}). La formación de especies electro-deficientes en catalizadores metálicos está bien establecida en la bibliografía (Jujjuri et al. 2006, Babu et al. 2009, Ding et al. 2008, Cobo et al. 2008, Simonov et al. 1995) y es bien conocido que su formación depende de la naturaleza del soporte, del precursor de la fase activa y del método de preparación.

Tanto el catalizador virgen reducido como después de usado en la HDC de los tres clorometanos mostró dos bandas diferentes, una a 335,5 eV y otra a 337 eV correspondientes a paladio metálico y electro-deficiente, respectivamente. La deconvolución de estas curvas permitió cuantificar la proporción de cada especie pudiéndose observar en todos los casos una disminución significativa de la proporción de especie electro-deficiente de Pd en el catalizador usado. Dado que la adsorción disociativa de clorometano ocurre sobre dicha especie de Pd, como se ha visto anteriormente, la desactivación del catalizador puede ser atribuida al envenenamiento de los centros activos por reactantes y/o productos de reacción, lo que causaría una reducción del área activa accesible. La deposición de hidrocarburos (productos de reacción) no parece la causa de esta disminución, ya que en ese caso se debería esperar una mayor desactivación del catalizador en la hidrodecloración de TCM, puesto que fue en esta reacción donde se produjo una mayor cantidad de productos hidrocarbonados superiores al CH_4 , sin que se haya observado disminución de la superficie específica.

Cabría esperar que esta reducción de la especie electro-deficiente fuese más acusada cuando el catalizador es usado en la HDC de DCM debido a que fue en este caso donde se produjo una mayor pérdida de actividad del catalizador con el tiempo en operación. Sin embargo, como puede observarse en la tabla 3.5, la disminución de esta especie fue mayor al aumentar el número de átomos de cloro del clorometano de partida. Este comportamiento puede estar relacionado con el tamaño de las moléculas organocloradas, puesto que éste aumenta con el número de átomos de cloro presentes en la molécula, y por lo tanto, al adsorberse disociativamente una molécula de TCM en el Pd electro-deficiente ocupará una mayor superficie metálica, provocando una reducción más acusada de dicha especie. Por otra parte, en la HDC de TCM y MCM se ha observado un aumento de la proporción de Pd en la superficie externa del catalizador tras la reacción, siendo la fase activa más accesible, lo que podría estar compensando la reducción de Pd^{n+} en estas reacciones.

El análisis de la región correspondiente al nivel 2p del Cl en los espectros XPS mostró la existencia de tres especies cloradas diferentes, correspondientes a Cl inorgánico y dos especies organocloradas. El catalizador reducido presentó tres bandas centradas a 198,6, 200,2 y 202,1 eV. Para los catalizadores usados también se observaron tres bandas a 198,0, 200,4 y 202,1 eV. Las bandas centradas a energías de ligadura de 198,6 y 198,0 eV corresponden a cloruros inorgánicos, mientras que las otras están asociadas a cloruros orgánicos.

El catalizador PdCECl-1,0 mostró un aumento considerable de cloro orgánico después de usado en la HDC de DCM y TCM, lo que sugiere un envenenamiento del mismo por especies organocloradas. En la hidrodecloración de MCM, se observó el comportamiento contrario, disminuyendo la proporción de cloruros orgánicos de forma considerable tras el proceso.

Además, se realizaron ensayos de pirolisis súbita (flash) de los catalizadores a 480 °C. Los resultados obtenidos, analizados por GC/MS, mostraron la presencia de clorometanos en los catalizadores usados (Figura 3.11).

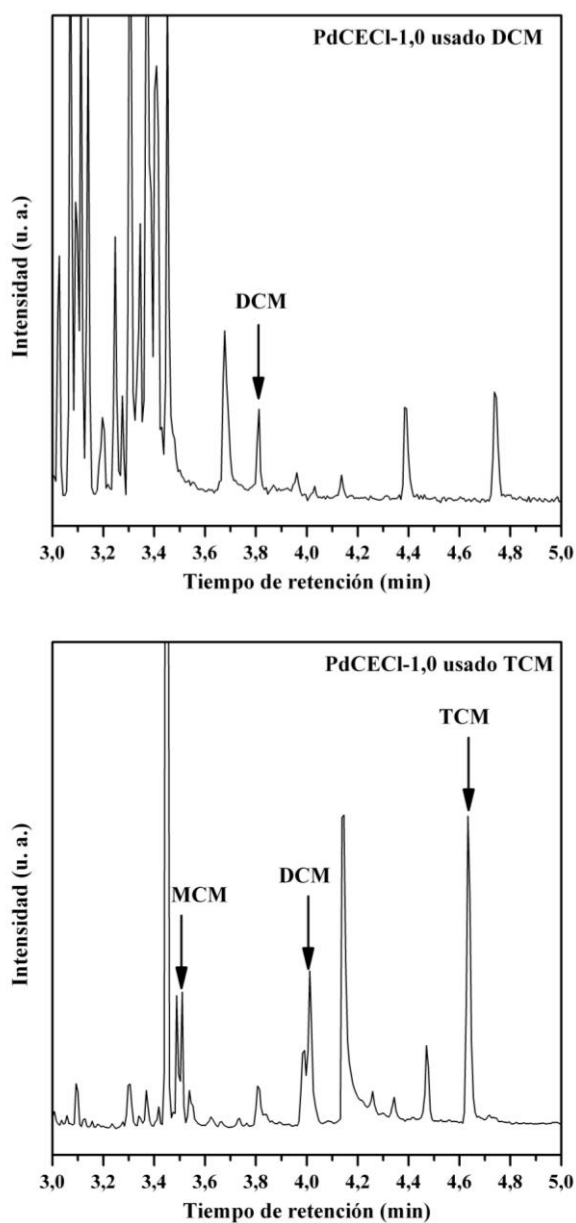


Figura 3.11. Cromatogramas de pirolisis súbita (flash) de los catalizadores usados (100 h)

En un trabajo reciente, centrado en el estudio teórico de la HDC de DCM con catalizadores de paladio mediante análisis DFT,

Omar et al. (Omar et al. 2011) encontraron que la adsorción no disociativa del DCM sobre clusters de Pd_6^{2+} está favorecida energéticamente, con entalpías (~ 50 kcal/mol) correspondientes a adsorción química y un orden de magnitud superiores que los valores para la adsorción física de DCM sobre clusters de Pd_6^0 . Estos resultados explicarían la desactivación del catalizador PdCECl-1,0 como consecuencia del envenenamiento selectivo de los centros activos de Pd electro-deficiente por compuestos organoclorados, como se ha señalado anteriormente. De hecho, estos autores observaron que la adsorción química no disociativa de clorometanos en los centros activos electro-deficientes está termodinámicamente favorecida en el orden $\text{DCM} > \text{MCM} > \text{TCM}$, (congruente con la tendencia encontrada en el aumento del porcentaje de C por TPO (Tabla 3.4)) lo que confirmaría la tendencia de la desactivación del catalizador de Pd encontrada para la HDC de estos compuestos. Como se vio anteriormente, en general no hay variaciones significativas de la selectividad con el tiempo en operación. Sí que se observó que la selectividad a CH_4 y a productos clorados (estos últimos en el caso de la HDC de DCM) aumentaba ligeramente en detrimento de los compuestos de dos o más átomos de carbono. Este comportamiento puede explicarse por el descenso de la proporción de especie electro-deficiente de Pd. Una elevada proporción de esta especie sería clave para la reacción de dos o más radicales clorados adsorbidos, por lo que la disminución de la misma durante la reacción, reduce la probabilidad de formación de productos de condensación, aumentando así la selectividad a productos de un solo

átomo de carbono, como son el metano, monoclorometano y diclorometano.

Los trabajos dedicados a la desactivación de catalizadores metálicos soportados en la hidrodecloración de clorometanos escasean, de momento, en la bibliografía. Sin embargo, algunos estudios donde se llevó a cabo la hidrodecloración de otros compuestos han propuesto que la formación de depósitos carbonosos, incluyendo cloro en su constitución en muchos casos, es una de las principales causas de desactivación de estos catalizadores (Mori et al. 2004, Ordonez et al. 2001b, Concibido et al. 2007).

3.2. INFLUENCIA DEL PRECURSOR DE Pd

Se llevó a cabo el estudio del efecto de la sal precursora de paladio utilizada para la preparación del catalizador. Para ello se preparó un catalizador con nitrato de paladio, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, y su actividad y selectividad a productos de reacción se comparó con el catalizador preparado con PdCl_2 .

Los ensayos de actividad se realizaron en las condiciones de operación indicadas en el capítulo de Materiales y Métodos con un tiempo espacial de $0,08 \text{ kg.h.mol}^{-1}$ y en un intervalo de temperatura entre 125 y 250 °C. Los resultados se muestran en la Figura 3.12.

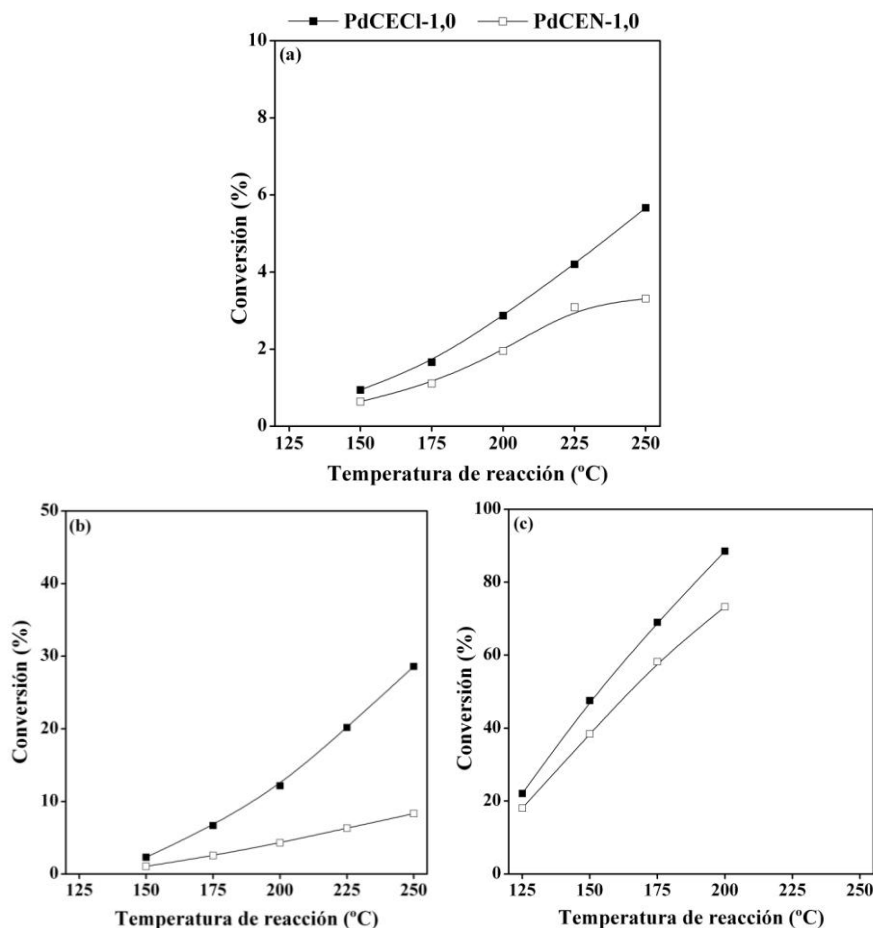


Figura 3.12. Efecto del precursor de Pd en la conversión de MCM (a), DCM (b) y TCM (c), a diferentes temperaturas.

Cuando se utilizó $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ como precursor de la fase activa en lugar de PdCl_2 , los valores de conversión inicial disminuyeron en el caso de los tres clorometanos (Figuras 3.12). En el caso del MCM las diferencias no fueron significativas, ya que se obtuvieron conversiones de MCM muy bajas (inferiores al 7%). El efecto del precursor fue más acusado en la HDC de DCM, donde la conversión de dicho compuesto disminuyó del 30% al 8%. Esta variación fue

ligeramente menor cuando la reacción se llevó a cabo con cloroformo (disminución del 90% al 75% en la conversión de TCM).

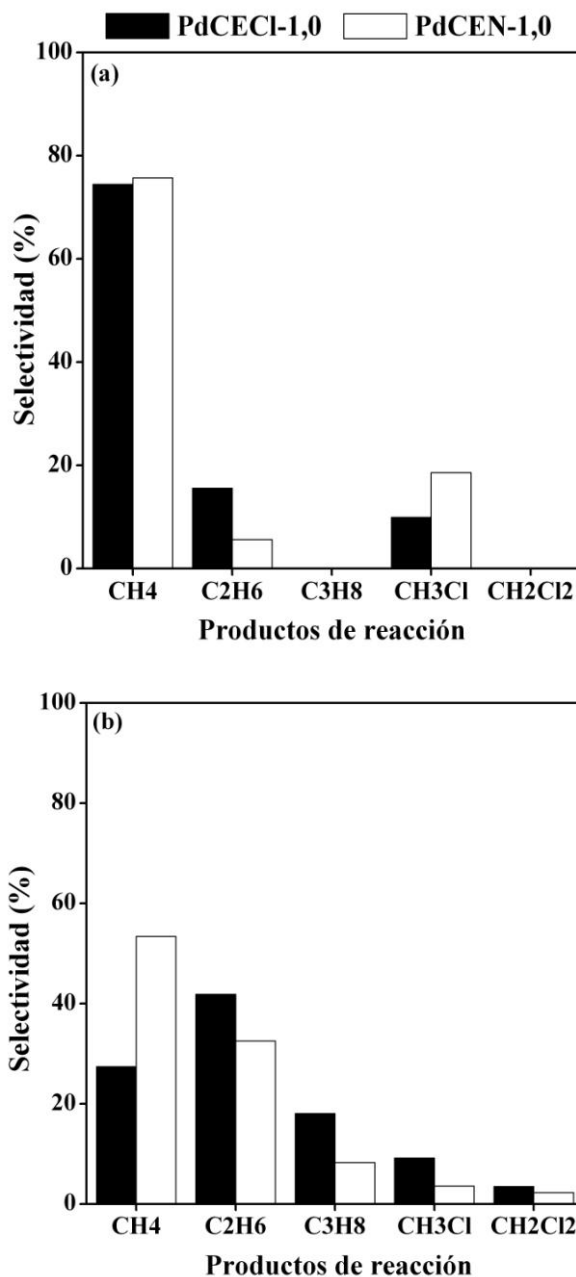


Figura 3.13. Efecto del precursor de Pd en la selectividad en la HDC de DCM (a) y TCM (b).

En cuanto a la selectividad, no se observaron cambios en la HDC de MCM con el catalizador PdCEN-1,0 en la que sólo se obtuvo CH₄ como producto de reacción, sin embargo, en la HDC de DCM y TCM se obtuvieron los mismos productos con uno u otro catalizador (Figura 3.13), pero la proporción varió de forma significativa.

En la Figura 3.13 se observa como la selectividad a productos clorados fue ligeramente más alta en la HDC de DCM cuando se utilizó el catalizador PdCEN-1,0. La selectividad a CH₄ aumentó con el catalizador preparado con nitrato como precursor, en detrimento de hidrocarburos con dos o más átomos de carbono, siendo este efecto más acusado en la HDC de TCM.

El análisis del contenido de Pd por ICP-MS, reveló que los dos catalizadores contenían valores semejantes (0,86 y 0,81 para PdCECl-1,0 y PdCEN-1,0 respectivamente), por lo que las diferencias observadas en las conversiones de los distintos clorometanos no se justifican por este concepto.

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K tampoco mostraron diferencias importantes en la estructura porosa de los catalizadores, obteniéndose valores de área BET y volumen de microporos muy similares para ambos (Tabla 3.6). Estos resultados indican que la sal precursora de paladio incorporada no modifica, de manera significativa, las propiedades texturales del catalizador en las condiciones utilizadas en el presente trabajo.

Tabla 3.6. Caracterización de los catalizadores preparados con distintos precursores de Pd.

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	Volumen Microporo (cm ³ /g)	D (%)
PdCECl-1,0	1236	0,49	38
PdCEN-1,0	1255	0,44	26

Sin embargo, la disminución de actividad sí parece estar relacionada con la menor dispersión de Pd encontrada en el catalizador PdCEN-1,0 (Tabla 3.6). Algunos autores han atribuido esta diferencia en la dispersión a la existencia de diferentes tipos de centros de adsorción (Simonov et al. 1995). La elección de un precursor adecuado parece importante para obtener catalizadores de paladio con alta dispersión. El uso de disoluciones ácidas de cloruro de paladio lleva a la formación de ácido tetracloropaládico que interacciona fuertemente con la superficie del carbón a través de un equilibrio de adsorción $\text{PdCl}_4^{-2} + \text{A} \dots \text{PdCl}_{(4-n)}^{(2-n)-} \text{A} + n\text{Cl}^-$. De acuerdo con estos autores (Simonov et al. 1995), esto lleva a la formación de pequeñas partículas de Pd homogéneamente distribuidas en los poros del catalizador como paladio electro-deficiente. Por el contrario, cuando se utiliza $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ como precursor, el Pd se fija más débilmente y la deposición ocurre principalmente en la superficie externa del catalizador, obteniéndose una menor dispersión.

Por otro lado, se observaron también diferencias en el estado de oxidación del Pd mediante XPS (Figuras 3.14 y 3.15).

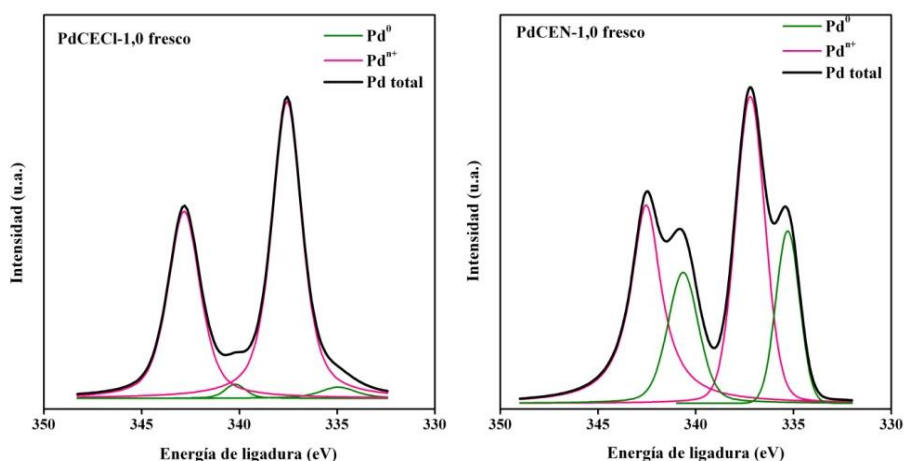


Figura 3.14. Espectros de XPS de los catalizadores vírgenes

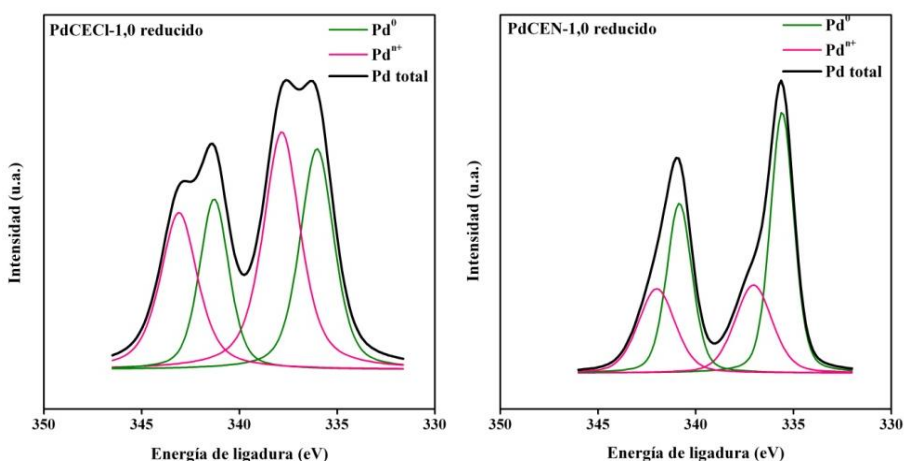


Figura 3.15. Espectros de XPS de los catalizadores reducidos

El catalizador preparado con nitrato, antes de la reducción, mostró la presencia de las dos especies, electro-deficiente y metálica, con bandas centradas a energías de ligadura de 337,2 y 335,3 eV, respectivamente (Figura 3.14). Esto constituyó una evidencia de la reducción parcial del catalizador PdCEN-1,0 durante el proceso de impregnación, el cual llevó a una menor dispersión de Pd (Tabla 3.6) de acuerdo con lo encontrado por otros autores (Gomez-Sainero et al.

2002, Simonov et al. 1995) y a una menor proporción de Pd electro-deficiente en el catalizador final, la cual es una especie activa importante para la actividad y selectividad de los catalizadores, como se indicó anteriormente.

Estos resultados confirman que el Pd electro-deficiente está involucrado en la formación de productos de condensación. Según el mecanismo de reacción propuesto anteriormente, el clorometano es adsorbido preferentemente en la especie electro-deficiente del Pd y es necesaria la reacción de dos o más radicales clorados adsorbidos para la formación de hidrocarburos de dos o más átomos de carbono. Esto explicaría la menor selectividad a estos compuestos obtenida con el catalizador PdCEN-1,0.

3.3. ESTUDIO CINÉTICO

La cinética real de un proceso catalítico debe considerar tanto las etapas químicas, como las etapas físicas que corresponden a fenómenos de transferencia de materia de los reaccionantes desde la fase fluido hasta el interior de los poros del catalizador y de todos los productos desde el interior del catalizador hacia el fluido. Cualquiera que sea el sistema reaccionante sobre un catalizador sólido, se puede plantear un mecanismo de reacción general constituido por las siete etapas que se describen a continuación (Fogler 1998):

1. Los reactivos pasan desde la fase fluida hasta la superficie externa del sólido, por difusión.
2. Los reactivos pasan desde la superficie externa de la partícula hasta el interior de los poros, por difusión.

3. Los reactivos entran en contacto con el catalizador y se adsorben sobre los centros activos.

4. Reacción química sobre los centros activos y formación de productos.

5. Los productos se separan de los centros activos.

6. Los productos salen por difusión desde el interior de los poros hasta la superficie exterior de la partícula.

7. Finalmente, los productos se difunden desde la superficie externa de la partícula hasta la fase fluida.

Las etapas de difusión 1 y 7 se denominan de difusión externa y las 2 y 6 corresponden a difusión interna. El resto de etapas (3, 4 y 5) corresponderían a las etapas químicas e implican la formación o ruptura de enlaces químicos.

El estudio cinético de la HDC de los tres clorometanos con el catalizador PdCECl-1,0 se llevó a cabo a partir de datos integrales obtenidos en un reactor de lecho fijo. Para poder plantear un modelo cinético que describa adecuadamente el proceso es necesario conocer la posible contribución de la reacción en fase homogénea, para lo que se realizaron ensayos en ausencia de catalizador. Estos ensayos mostraron que no se obtenían conversiones apreciables de los diferentes clorometanos ni productos de reacción, por lo que se puede considerar despreciable la contribución de la reacción en fase homogénea.

La resistencia de la película en la superficie de una partícula depende de numerosos factores, tales como la velocidad relativa entre la partícula y el fluido, el tamaño de partícula y las propiedades del fluido. Por este motivo, los fenómenos de transferencia de materia deben ser tenidos en cuenta debido a las posibles limitaciones en la cinética de la reacción química. Estudios previos (de Pedro 2007, de Pedro et al. 2010) demostraron que, en las condiciones de trabajo empleadas, puede asumirse que el proceso tiene lugar en régimen de control químico, es decir, sin limitaciones difusionales.

3.3.1. Modelo cinético

En las tablas 3.7 a 3.9 y sus correspondientes figuras (3.20 a 3.22) se muestran los resultados de conversión con el catalizador PdCECl-1,0 en un intervalo de tiempos espaciales entre 0,08 y 1,73 kg.h.mol⁻¹, a temperaturas entre 150 y 250 °C para la HDC de MCM y DCM, y temperaturas entre 100 y 150 °C en la HDC de TCM. La alimentación al reactor se fijó en 1000 ppmv de compuesto de partida (4,5.10⁻⁵ mol.L⁻¹, c.n.).

Tabla 3.7. Conversión de MCM a distintos tiempos espaciales y temperaturas de reacción.

τ (kg.h.mol ⁻¹)	CONVERSIÓN DE MCM				
	150 °C	175 °C	200 °C	225 °C	250 °C
0,08	0,0095	0,0168	0,0276	0,0426	0,0574
0,24	0,0595	0,0730	0,0784	0,0926	0,1127
0,4	0,0735	0,0807	0,0962	0,1250	0,1652
0,8	0,0874	0,1028	0,1460	0,1630	0,2499
1,73	0,1083	0,1260	0,1650	0,2380	0,3352

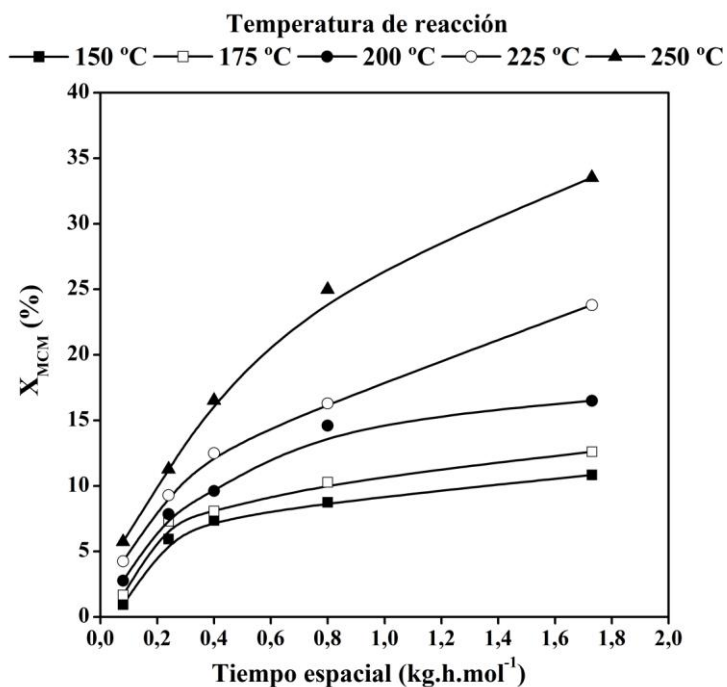


Figura 3.16. Conversión de MCM vs. tiempo espacial a distintas temperaturas de reacción.

Tabla 3.8. Conversión de DCM a distintos tiempos espaciales y temperaturas de reacción.

τ (kg.h/mol)	CONVERSIÓN DE DCM				
	150 °C	175 °C	200 °C	225 °C	250 °C
0,08	0,0215	0,0683	0,1245	0,2005	0,2888
0,24	0,0695	0,1483	0,2781	0,4272	0,5920
0,4	0,0833	0,1771	0,3380	0,5448	0,7487
0,6	0,0912	0,2220	0,4316	0,6771	0,8552
0,8	0,1387	0,2707	0,5011	0,7492	0,9259
1,73	0,2103	0,4325	0,5456	0,7403	0,9350

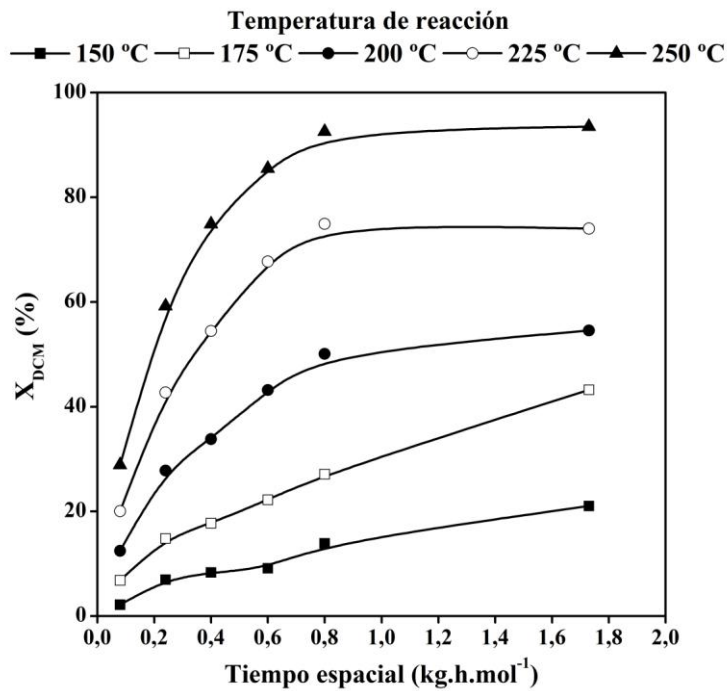


Figura 3. 17. Conversión de DCM vs. tiempo espacial a distintas temperaturas de reacción.

Tabla 3.9. Conversión de TCM a distintos tiempos espaciales y temperaturas de reacción.

τ (kg.h.mol ⁻¹)	CONVERSIÓN DE TCM			
	100 °C	125 °C	150 °C	175 °C
0,08	0,08	0,21	0,46	0,68
0,24	0,23	0,50	0,77	0,90
0,4	0,34	0,69	0,96	0,995
0,6	0,51	0,994	0,98	0,998
0,8	0,54	0,996	0,99	0,999
1,73	-	0,999	0,999	0,9999

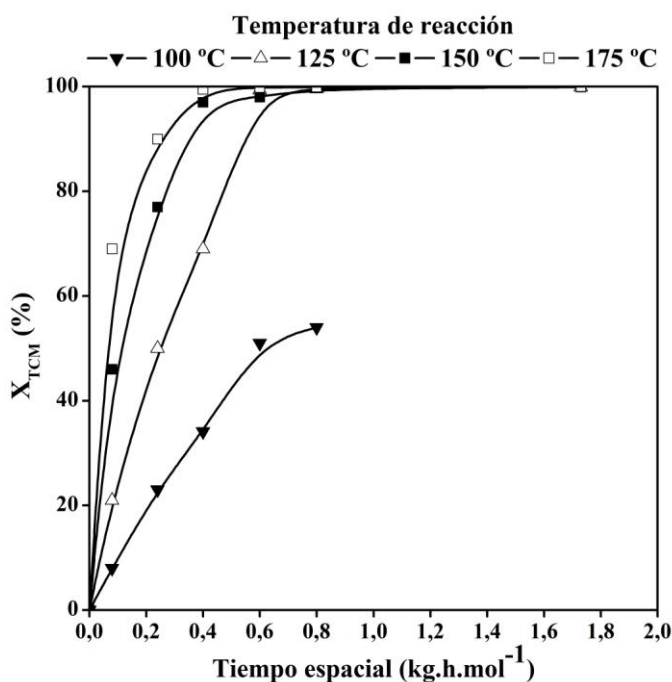


Figura 3.18. Conversión de TCM vs. tiempo espacial a distintas temperaturas de reacción.

Las formas de las curvas de la conversión frente al tiempo espacial a las diferentes temperaturas de reacción observadas en la figura sugieren una cinética de reacción compleja.

Obtención de la energía de activación aparente a partir de las velocidades iniciales

En primera instancia, puede calcularse un valor de referencia de la energía de activación del proceso. Para ello se utilizó el método de las velocidades iniciales para el tratamiento de los datos experimentales. Este método se basa en suponer que la velocidad de reacción inicial es constante a lo largo de todo el lecho, asumiendo que los datos cinéticos obtenidos son de tipo diferencial. Esta suposición sólo es válida cuando la conversión del clorometano es lo suficientemente baja como para asumir que la concentración del reaccionante no varía apreciablemente entre la entrada y la salida del reactor o cuando se trabaja con alturas de lecho muy pequeñas, que se traducen en bajos tiempos espaciales.

El balance de materia en un lecho fijo, en estas condiciones, quedaría:

$$\tau = \frac{\omega_{\text{cat}}}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} \approx \frac{1}{(-r_A)_0} \cdot X_A \quad [1]$$

Las velocidades iniciales de reacción $(-r_A)_0$ fueron calculadas a partir de las pendientes de las rectas resultantes de representar la conversión de clorometano frente al tiempo espacial a las distintas temperaturas de reacción. Estos cálculos se llevaron a cabo en un intervalo de valores bajos de conversión, donde existe una relación

lineal entre X_A y τ . En las tablas 3.10 a 3.12 se recogen los valores de velocidades iniciales obtenidos a las cinco temperaturas de reacción:

Tabla 3.10. Velocidades iniciales de reacción para la HDC de MCM

T (°C)	$(-r_A)_0$ (mol/kg.h)
150	0,12
175	0,21
200	0,35
225	0,53
250	0,72

Tabla 3. 11. Velocidades iniciales de reacción para la HDC de DCM

T (°C)	$(-r_A)_0$ (mol/kg.h)
150	0,27
175	0,58
200	1,11
225	1,90
250	2,96

Tabla 3. 12. Velocidades iniciales de reacción para la HDC de TCM

T (°C)	$(-r_A)_0$ (mol/kg.h)
100	0,90
125	2,14
150	4,37
175	8,48

La dependencia entre $(-r_A)_0$ y T puede expresarse mediante la ecuación de Arrhenius:

$$(-r_A)_0 = k_0 \cdot e^{-E_a/R \cdot T} \quad [2]$$

Donde k_0 es el factor pre-exponencial y E_a es la energía de activación aparente.

A partir de las velocidades iniciales a las distintas temperaturas ensayadas (Tablas 3.10 a 3.12), se obtuvieron los valores para la E_a y el factor pre-exponencial de la HDC de MCM, DCM y TCM que se resumen en la Tabla 3.13. Las figuras 3.19 a 3.21 muestran la bondad del ajuste.

Tabla 3.13. Energía de activación aparente

Clorometano	k_0 (mol/kg.h)	E_a (kJ/mol)	r^2
MCM	121	23,6	0,994
DCM	$7,97 \cdot 10^4$	44,1	0,997
TCM	$5,60 \cdot 10^5$	41,3	0,9998

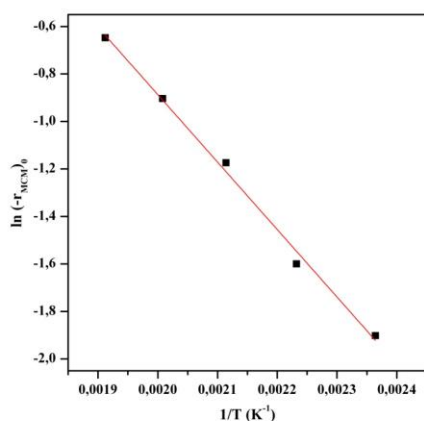


Figura 3.19. $\ln(-r_{\text{MCM}})_0$ vs. $1/T$

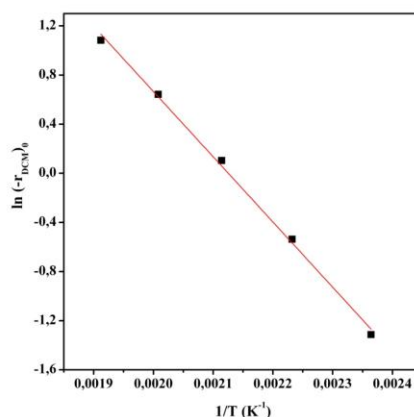


Figura 3.20. $\ln(-r_{\text{DCM}})_0$ vs. $1/T$

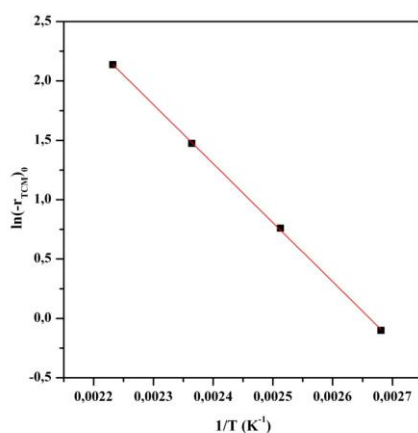


Figura 3.21. $\ln(-r_{\text{TCM}})_0$ vs. $1/T$

Se observa un aumento del factor pre-exponencial con el número de átomos de cloro que contiene el compuesto de partida, tendencia que está de acuerdo con la reactividad encontrada para estos compuestos. La E_a siguió la secuencia DCM>TCM>MCM, en consonancia con lo observado por otros autores (Chen et al. 2010). Chen et al., en un trabajo reciente donde combinaron el estudio teórico con el experimental de la cinética de la hidrodecloración de

metanos clorados, han obtenido valores de energías de activación aparentes más elevadas para la hidrodecloración de estos compuestos sobre catalizadores de Pd/C (82 kJ/mol para la HDC de MCM, 93 kJ/mol para la de DCM y 86 kJ/mol para la de TCM).

El valor de E_a para la HDC de DCM resulta próximo a los publicados en la bibliografía para esta misma reacción empleando otros catalizadores. De Pedro et al. (de Pedro et al. 2010) obtuvieron un valor en torno a 52 kJ/mol, con un catalizador de Pd/C distinto al utilizado en esta Tesis y López et al. (Lopez et al. 2003) han reportado un valor próximo a 41 kJ/mol con Pd/Al₂O₃.

Como se ha apuntado anteriormente, los resultados experimentales mostrados en este capítulo (Tablas 3.7 a 3.9 y Figuras 3.16 a 3.18) son datos integrales obtenidos en un reactor de lecho fijo, lo que exige la integración de la ecuación resultante del balance de materia en el reactor para un análisis de los mismos. A continuación se detalla el estudio realizado para la obtención de los parámetros cinéticos de la hidrodecloración de los tres clorometanos en presencia del catalizador PdCECl-1,0.

Modelo cinético de pseudo-primer orden

Tanto en estudios anteriores de nuestro grupo (de Pedro 2007, de Pedro et al. 2010) como en otros trabajos (Lopez et al. 2003) relativos a la cinética de hidrodecloración de diclorometano, se ha utilizado un modelo de pseudo-primer orden para describir la velocidad de reacción. En esta Tesis, se aplicó el mismo tratamiento de los datos experimentales (Tablas 3.7 a 3.9 y Figuras 3.16 a 3.18)

para la reacción de hidrodecloración de los tres clorometanos. En este modelo se asume que la concentración de hidrógeno, en gran exceso en las condiciones de operación empleadas, permanece prácticamente constante a lo largo de la reacción, quedando englobada en la constante de velocidad aparente, k' . Del balance de materia en el reactor de lecho fijo en este caso se obtiene la ecuación:

$$\frac{dX_A}{d\tau} = k' \cdot [A]_0 \cdot (1 - X_A) \quad [1.4]$$

Mediante el programa Scientist 3.0 de MicroMath se realizó el ajuste de los datos experimentales. Este programa permite la utilización directa de la ecuación diferencial y realiza un ajuste no lineal de los datos de conversión mediante una minimización de la suma de los residuos al cuadrado. Los ajustes obtenidos se representan en las Figuras 3.22 a 3.24. Las Tablas 3.14 a 3.16 recogen los valores obtenidos para la constante de velocidad aparente:

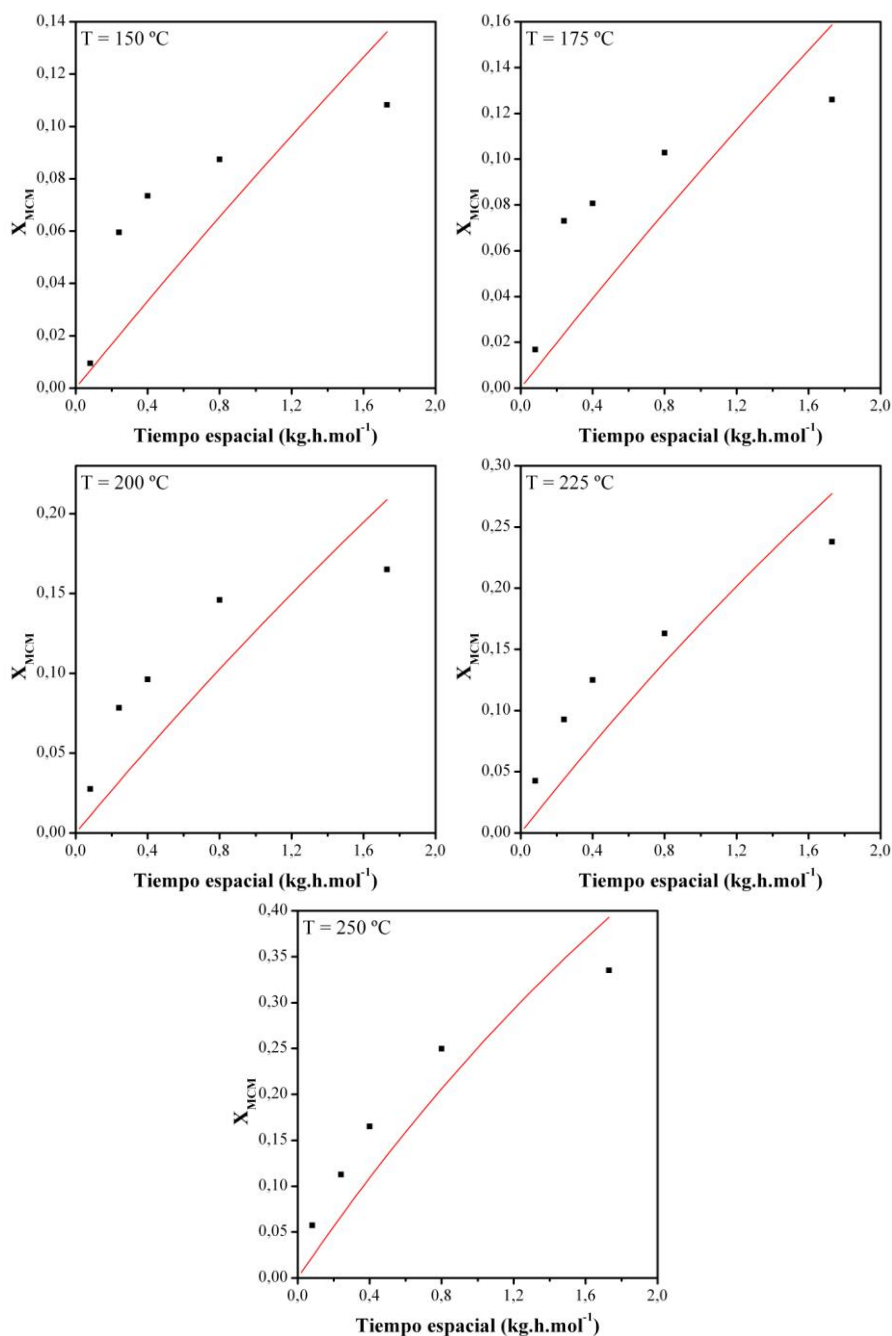


Figura 3.22. Ajuste de la ecuación cinética de pseudo-primero orden a los datos experimentales de la Tabla 3.7. MCM

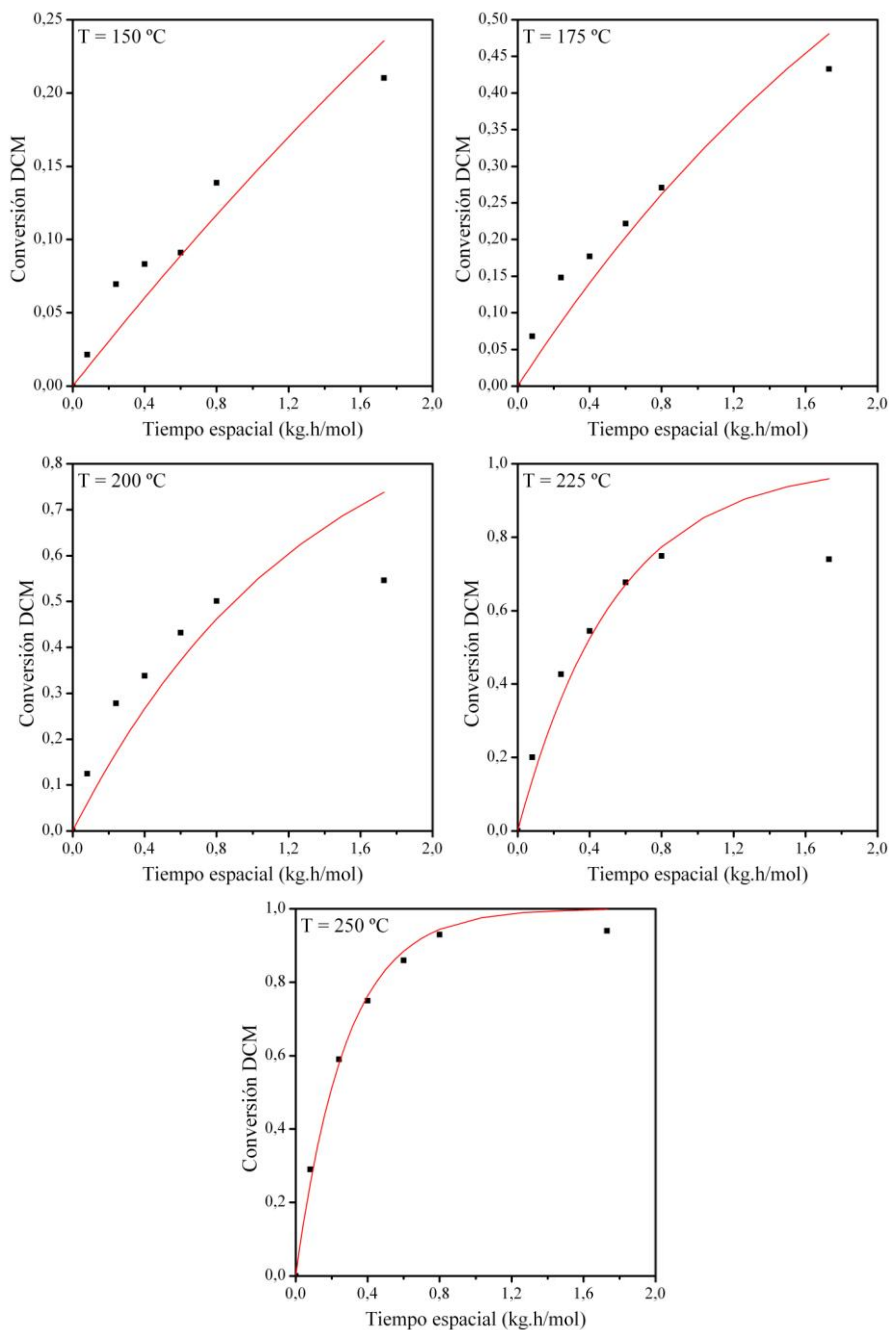


Figura 3. 23. Ajuste de la ecuación cinética de pseudo-primer orden a los datos experimentales de la Tabla 3.8. DCM

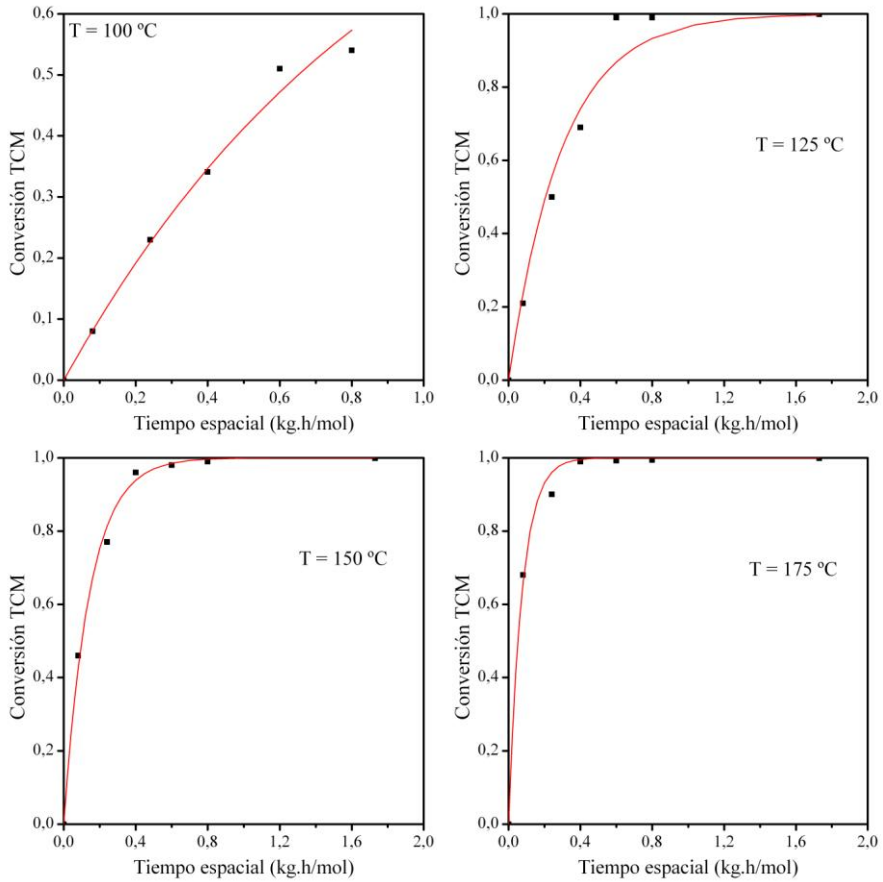


Figura 3. 24. Ajuste de la ecuación cinética de pseudo-primero orden a los datos experimentales de la Tabla 3.9. TCM

Tabla 3.14. Ajustes a la ecuación cinética de pseudo-primero orden a la HDC de MCM

T (°C)	k' (L/kg.h)	r ²	Σχ ²
150	1879	0,844	0,0044
175	2218	0,845	0,0060
200	3006	0,874	0,0081
225	4171	0,927	0,0080
250	6413	0,946	0,0117

Tabla 3. 15. Ajustes a la ecuación cinética de pseudo-primer orden a la HDC de DCM

T (°C)	k' (L/kg.h)	r ²	Σχ ²
150	3453	0,966	0,0028
175	8427	0,975	0,0392
200	1,72·10 ⁴	0,933	0,0632
225	4,13·10 ⁴	0,972	0,0579
250	7,98·10 ⁴	0,998	0,0061

Tabla 3. 16. Ajustes a la ecuación cinética de pseudo-primer orden a la HDC de TCM

T (°C)	k' (L/kg.h)	r ²	Σχ ²
100	2,37·10 ⁴	0,996	0,0026
125	7,50·10 ⁴	0,993	0,0245
150	1,55·10 ⁵	0,999	0,0034
175	2,98·10 ⁵	0,999	0,0042

Como puede verse, el modelo de pseudo-primer orden no permitió un ajuste aceptable de los datos experimentales de la HDC de MCM en las condiciones de reacción utilizadas. Este modelo tampoco permitió un ajuste para tiempos espaciales por encima de 0,8 kg.h.mol⁻¹ en la HDC de DCM. Por otro lado, los resultados experimentales de la HDC de TCM se ajustaron francamente bien al modelo de pseudo-primer orden, con coeficientes de correlación cercanos a 1.

Se puede decir que el modelo de pseudo-primer orden no describe la velocidad del proceso en los casos de la HDC de MCM y DCM, lo que exige investigar otros modelos cinéticos.

Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

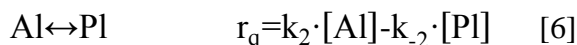
Aunque el modelo de pseudo-primer orden no describe adecuadamente la conversión de monoclorometano y diclorometano en las condiciones de operación utilizadas, sin embargo, sí podría ajustar bien para tiempos espaciales bajos, como han visto otros autores para el caso de la hidrodechloración de diclorometano (Lopez et al. 2003, de Pedro et al. 2010). Esta situación es típica de sistemas que pueden ser descritos mediante modelos cinéticos de tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), aplicados frecuentemente para el tratamiento de datos cinéticos de reacciones catalizadas por sólidos.

Asumiendo que las etapas de transferencia de materia (difusión externa e interna) son muy rápidas frente a las etapas químicas (adsorción, reacción química y desorción) y en el mecanismo de reacción sólo se considera un tipo de centro activo, se puede obtener una expresión de la velocidad de reacción basada en la secuencia de tres etapas:

- Adsorción del clorometano (A) sobre el centro activo superficial (*l*) para dar lugar a la especie adsorbida (*Al*):



- Reacción química del clorometano que da lugar al producto de reacción adsorbido (*Pl*):



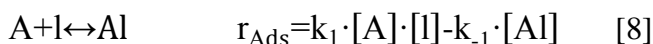
- Desorción del producto de reacción (*P*) liberando de nuevo el centro activo:



Las tres etapas ocurren en serie y cada una de ellas se considera elemental, por lo que la etapa más lenta será la controlante, mientras que el resto se pueden considerar en equilibrio (hipótesis del estado pseudo-estacionario). Dependiendo de cuál sea la etapa controlante, se obtendrán diferentes ecuaciones de velocidad.

Modelo de LHHW con la adsorción de clorometano como etapa controlante

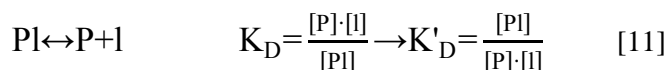
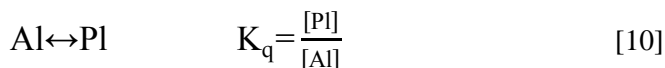
Cuando la adsorción del clorometano es la etapa más lenta del proceso, la velocidad global del proceso será la de dicha etapa:



El término de reacción inversa en la ecuación de velocidad se considera despreciable, ya que se asume que la adsorción de clorometano se encuentra desplazada hacia la especie adsorbida:

$$(-r_A) = r_{Ads} = k_1 \cdot [A] \cdot [I] \quad [9]$$

El resto de etapas, más rápidas, se consideran en equilibrio:



Las concentraciones de centros activos libres y de especies adsorbidas son difíciles de cuantificar, por lo que la velocidad de reacción debe venir expresada en función de las concentraciones de los reactivos y productos en la fase gas. Para ello, es necesario realizar un balance de centros activos en la superficie del catalizador que permitirá eliminar las concentraciones de las especies adsorbidas y de los centros activos libres. El número total de centros activos totales (L), será la suma de los libres más los ocupados por las especies adsorbidas:

$$[L] = [I] + [Al] + [Pl] \quad [12]$$

De las ecuaciones de las constantes de equilibrio de la reacción química y de la desorción, se pueden despejar las concentraciones de las especies adsorbidas *Al* y *Pl*:

$$[Pl] = K'_D \cdot [P] \cdot [I] \quad [13]$$

$$[Al] = \frac{[Pl]}{K_q} \rightarrow [Al] = \frac{K'_D \cdot [P] \cdot [I]}{K_q} \quad [14]$$

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación 12 (centros activos totales) y despejando la concentración de centros activos libres, se obtiene la expresión:

$$[I] = \frac{[L]}{1 + \frac{K'_D}{K_q} \cdot [P] + K'_D \cdot [P]} \quad [15]$$

De este modo, la ecuación de velocidad de reacción cuando la etapa controlante es la adsorción de clorometano queda:

$$(-r_A) = r_{\text{Ads}} = k_1 \cdot [A] \cdot [I] = k_1 \cdot [A] \cdot \frac{[L]}{1 + \left(\frac{K'_D}{K_q} + K'_D\right) \cdot [P]} \quad [16]$$

Se puede simplificar esta ecuación agrupando k_1 y $[L]$ como una única constante cinética denominada k_{ads} y el término $\left(\frac{K'_D}{K_q} + K'_D\right)$ en una constante K_s . Si se expresa la velocidad de reacción en función de la conversión de clorometano (A) y se sustituye en el balance de materia en el reactor, se obtiene la ecuación:

$$\frac{dX_A}{d\tau} = \frac{k_{\text{ads}} \cdot [A]_0 \cdot (1 - X_A)}{1 + K_s \cdot [A]_0 \cdot X_A} \quad [17]$$

Las figuras 3.25 a 3.27 muestran el ajuste de los resultados experimentales de la HDC de MCM, DCM y TCM a este modelo. Los valores de las constantes se recogen en las tablas 3.17, 3.18 y 3.19.

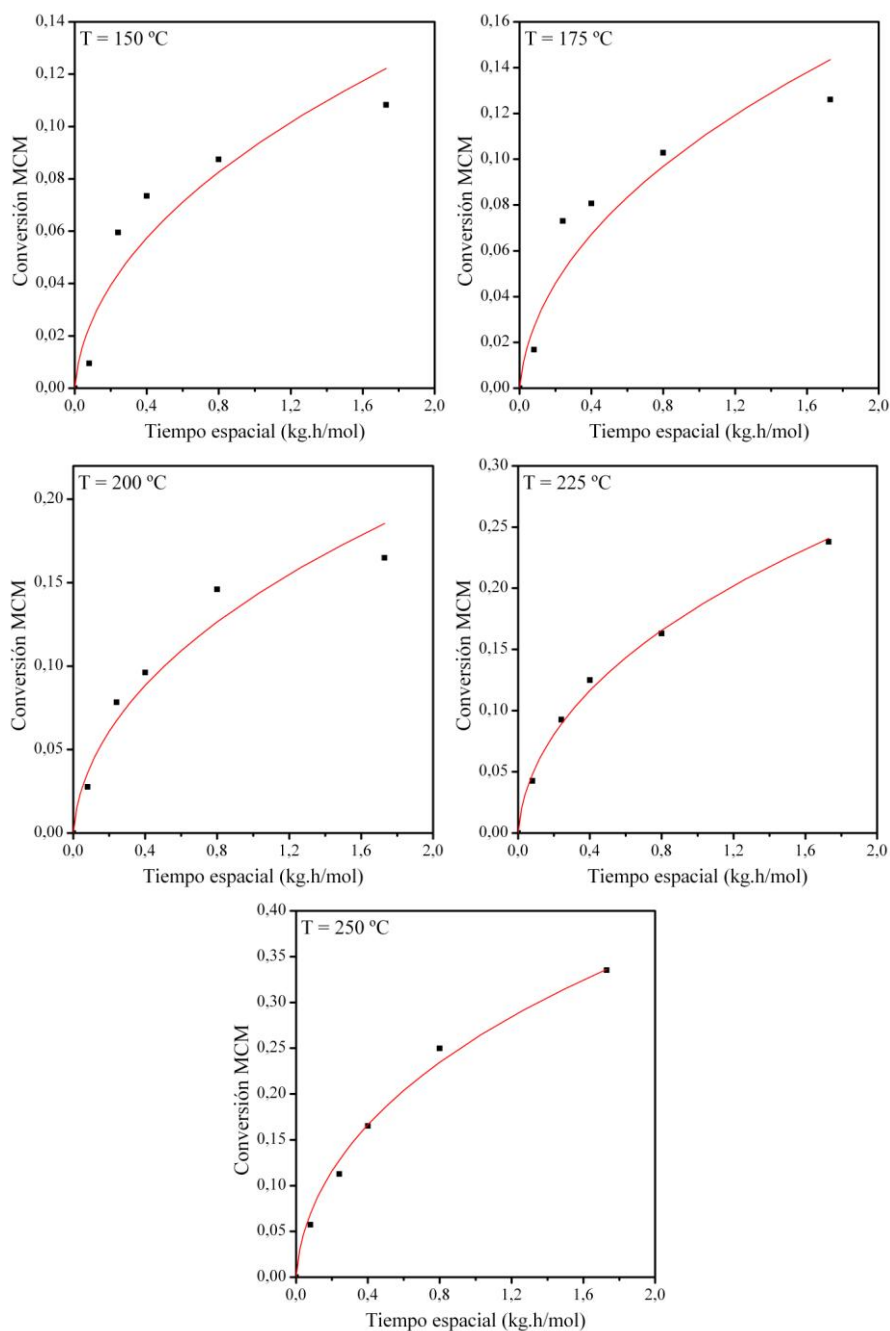


Figura 3.25. Ajustes de la ecuación LHHW con la adsorción de MCM como etapa controlante a los datos experimentales de la Tabla 3.7.

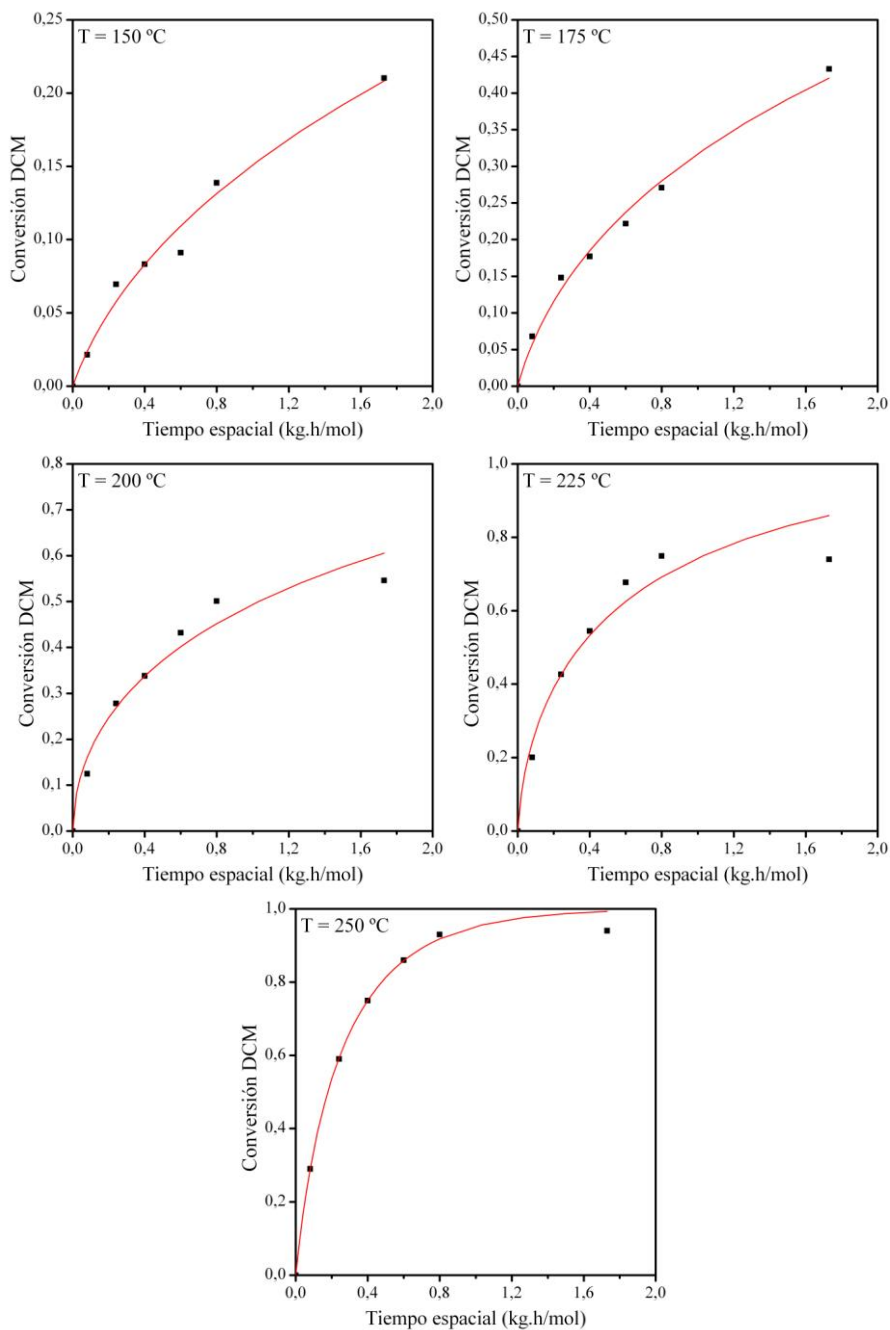


Figura 3.26. Ajustes de la ecuación LHHW con la adsorción de DCM como etapa controlante a los datos experimentales de la Tabla 3.8.

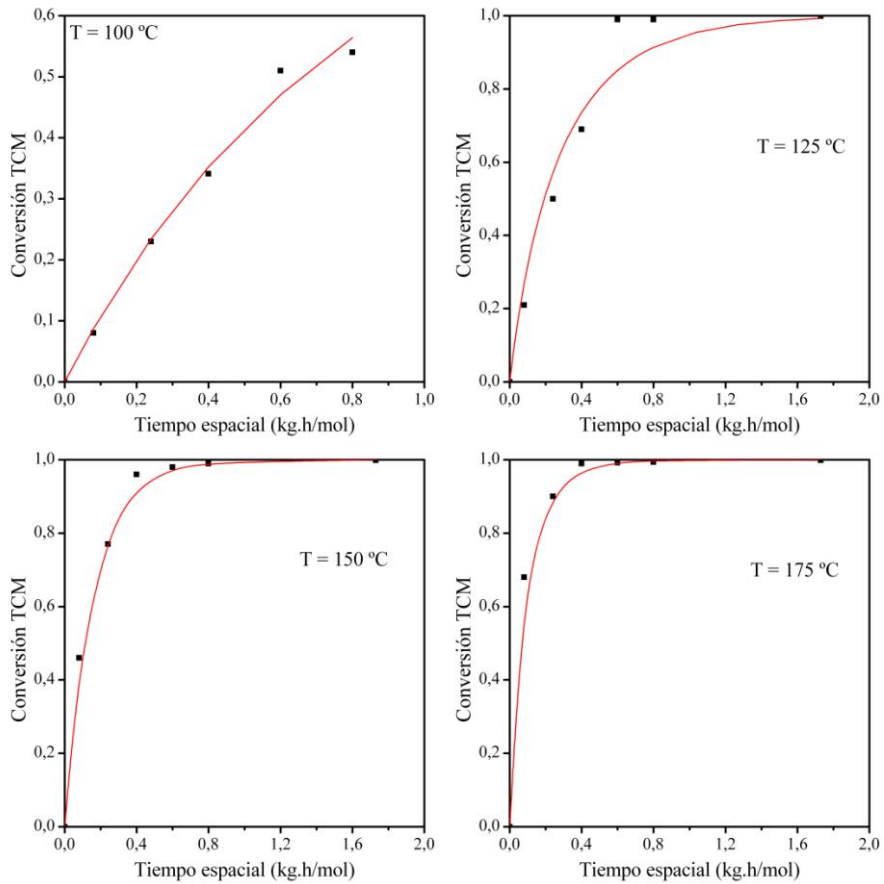


Figura 3.27. Ajustes de la ecuación LHHW con la adsorción de TCM como etapa controlante a los datos experimentales de la Tabla 3.9.

Tabla 3.17. Ajustes de la ecuación LHHW con la adsorción de MCM como etapa controlante.

T (°C)	k_{ads} (L/kg.h)	K_s (L/mol)	r^2	$\Sigma\chi^2$
150	18309	$3,54 \cdot 10^6$	0,967	0,0009
175	20245	$2,77 \cdot 10^6$	0,971	0,0011
200	31868	$2,57 \cdot 10^6$	0,984	0,0010
225	40955	$1,86 \cdot 10^6$	0,999	0,0001
250	62755	$1,35 \cdot 10^6$	0,997	0,0006

Tabla 3. 18. Ajustes de la ecuación LHHW con la adsorción de DCM como etapa controlante.

T (°C)	k_{ads} (L/kg.h)	K_s (L/mol)	r^2	$\Sigma\chi^2$
150	7876	$3,34 \cdot 10^5$	0,994	0,0005
175	20450	$1,86 \cdot 10^5$	0,998	0,0009
200	65716	$2,56 \cdot 10^5$	0,989	0,0082
225	91693	$8,71 \cdot 10^4$	0,988	0,0219
250	107960	$1,95 \cdot 10^4$	0,999	0,0030

Tabla 3. 19. Ajustes de la ecuación LHHW con la adsorción de TCM como etapa controlante.

T (°C)	k_{ads} (L/kg.h)	K_s (L/mol)	r^2	$\Sigma\chi^2$
100	25826	8289	0,997	0,0024
125	93827	$1,34 \cdot 10^4$	0,99	0,0358
150	185020	$1,01 \cdot 10^4$	0,999	0,0025
175	1196600	$1,55 \cdot 10^5$	0,9999	0,0005

Como puede verse, el modelo predice aceptablemente bien los resultados experimentales, mejorando sensiblemente a las temperaturas de reacción más altas, con buenos coeficientes de correlación y los valores obtenidos para las constantes tienen sentido físico, lo que permite la descripción del sistema mediante el mecanismo de reacción propuesto.

La constante k_{ads} agrupa tanto la constante de reacción, k_l , como la concentración total de centros activos del catalizador, $[L]$, y su valor aumenta con la temperatura de reacción. Por otro lado, K_s no

muestra una tendencia clara con la temperatura, debido a la complejidad de la relación de la temperatura con las distintas constantes de equilibrio de adsorción de las etapas consideradas en el mecanismo, que están englobadas en la constante.

Modelo de LHHW con la reacción química del clorometano como etapa controlante

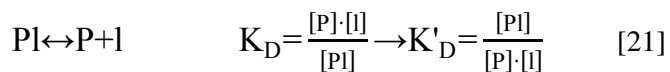
En este caso, la velocidad global del proceso viene dada por:



El término de reacción inversa en la ecuación de velocidad se considera despreciable, ya que se asume que la reacción se encuentra desplazada hacia el producto adsorbido:

$$(-r_A) = r_q = k_2 \cdot [Al] \quad [19]$$

El resto de etapas, más rápidas, se consideran en equilibrio:



El procedimiento de obtención de la ecuación cinética es similar al caso anterior. El balance de centros activos, junto con las ecuaciones [20] y [21] permite expresar la concentración de centros activos libres según la expresión:

$$[l] = \left(\frac{[L]}{1 + K_{Ads} \cdot [A] + K'_D \cdot [P]} \right) \quad [22]$$

Sustituyendo la ecuación [22] en [A1]:

$$[Al]=K_{Ads} \cdot [A] \cdot [L]=K_{Ads} \cdot [A] \cdot \left(\frac{[L]}{1+K_{Ads} \cdot [A]+K'_D \cdot [P]} \right) \quad [23]$$

Con lo que la ecuación de velocidad global [19] queda:

$$(-r_A)=r_q=k_2 \cdot K_{Ads} \cdot [A] \cdot \left(\frac{[L]}{1+K_{Ads} \cdot [A]+K'_D \cdot [P]} \right) \quad [24]$$

Esta expresión puede simplificarse englobándose el producto $k_2 \cdot K_{Ad} \cdot [L]$ en un solo término, denominado k_q . Si se sustituye esta expresión de velocidad en el balance de materia en el reactor y se expresan las concentraciones en función de la conversión de clorometano, se obtiene la ecuación diferencial a la que pueden ajustarse los datos experimentales representados en las Tablas 3.7 a 3.9 y Figuras 3.20 a 3.22:

$$\frac{dX_A}{d\tau} = \frac{k_q \cdot [A]_0 \cdot (1-X_A)}{1+K_{Ads} \cdot [A]_0 \cdot (1-X_A)+K'_D \cdot [A]_0 \cdot X_A} \quad [25]$$

Los ajustes de los resultados experimentales a este modelo se representan en las Figuras 3.28 a 3.30 y las Tablas 3.18, 3.19 y 3.20 recogiendo los valores de las constantes.

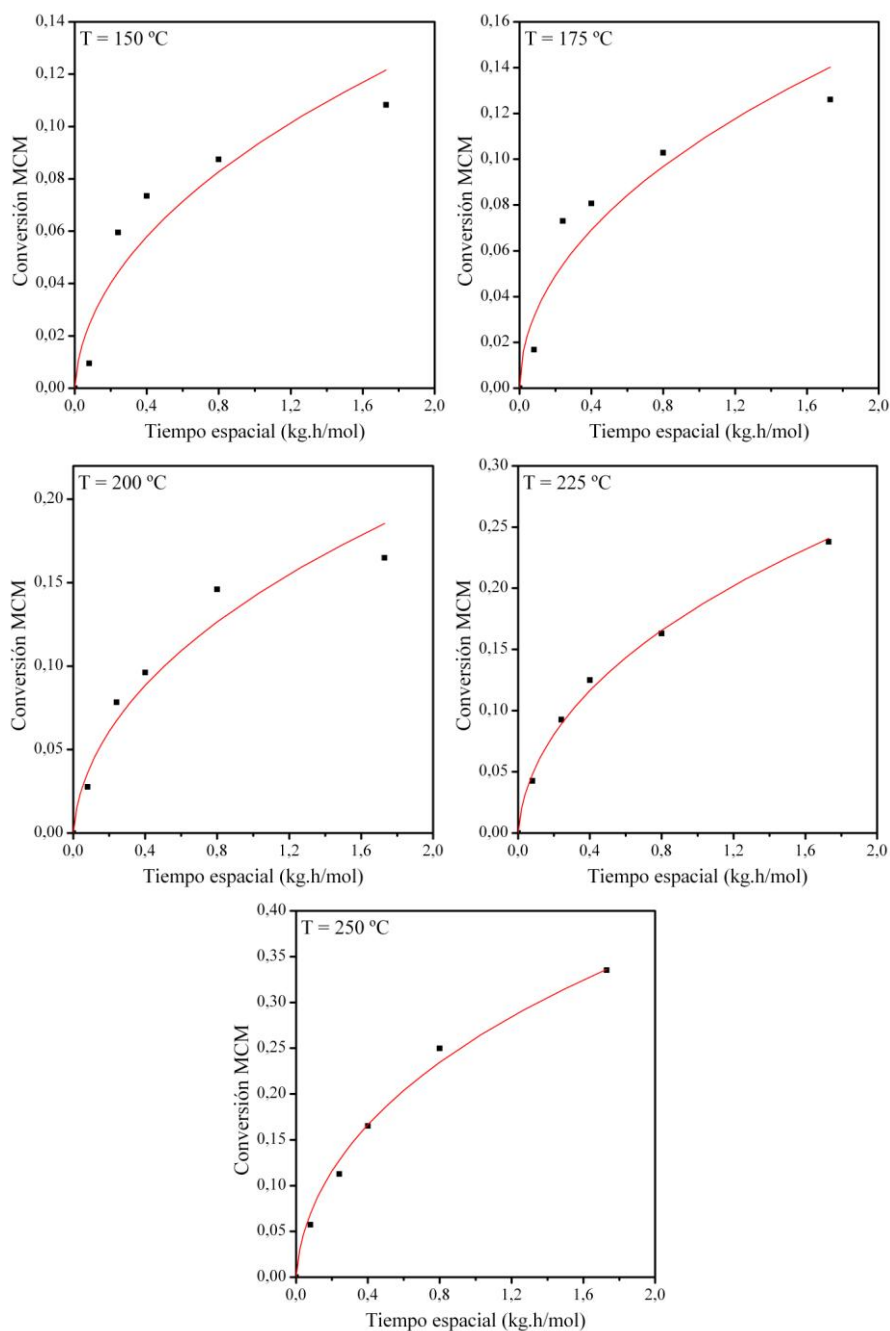


Figura 3.28. Ajustes de la ecuación LHHW con la reacción química de MCM como etapa controlante a los datos experimentales de la Tabla 3.7.

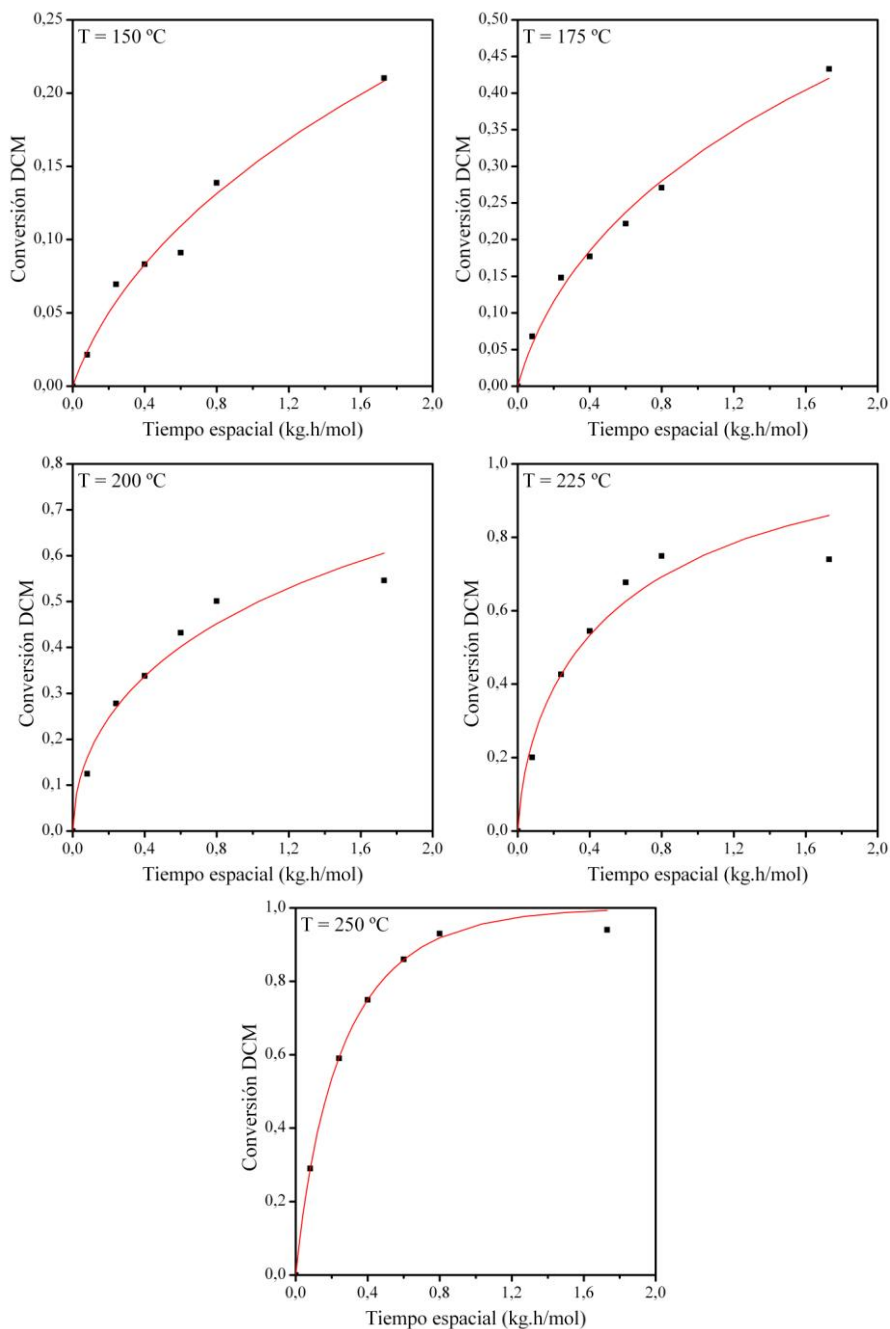


Figura 3.29. Ajustes de la ecuación LHHW con la reacción química de DCM como etapa controlante a los datos experimentales de la Tabla 3.8.

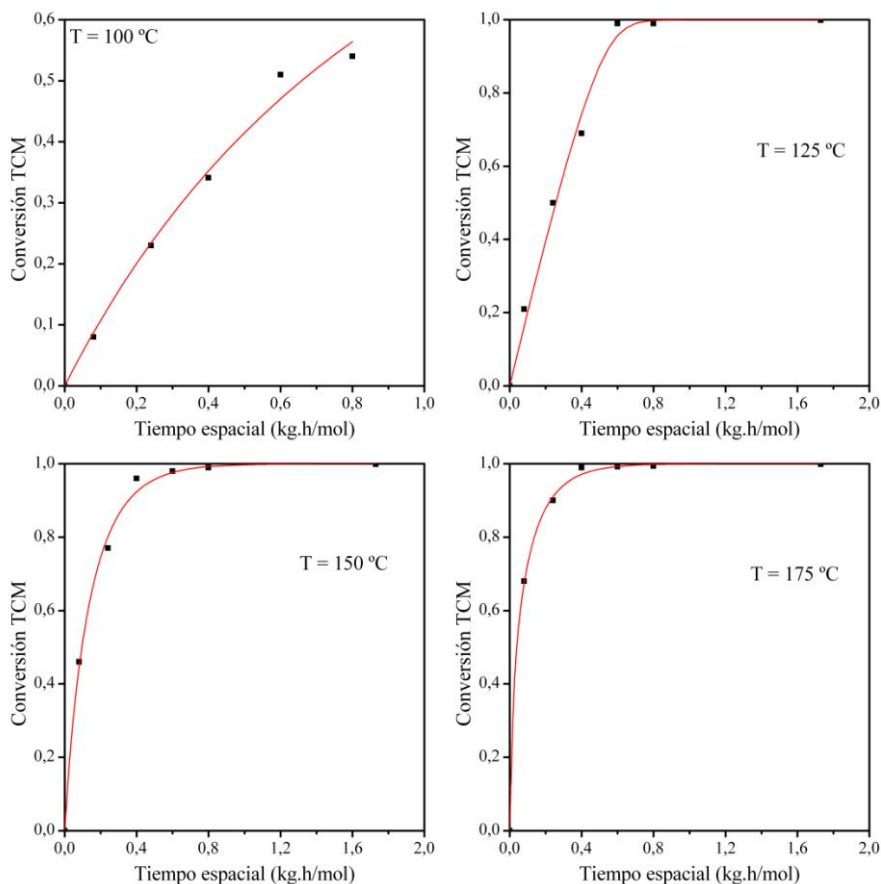


Figura 3.30. Ajustes de la ecuación LHHW con la reacción química de TCM como etapa controlante a los datos experimentales de la Tabla 3.9.

Tabla 3.20. Ajustes de la ecuación LHHW con la reacción de MCM como etapa controlante

T (°C)	k_q (L/kg.h)	K_{Ads} (L/mol)	K_D' (L/mol)	r^2	$\Sigma\chi^2$
150	19229	-6973	$3,86 \cdot 10^6$	0,969	0,0009
175	24523	-22224	$3,89 \cdot 10^6$	0,975	0,0009
200	32824	8046	$2,54 \cdot 10^6$	0,983	0,0011
225	55809	6367	$2,56 \cdot 10^6$	0,999	0,0001
250	114160	19404	$2,46 \cdot 10^6$	0,997	0,0006

Resultados y Discusión

HDC de clorometanos con catalizadores de Pd/C

Tabla 3.21. Ajustes de la ecuación LHHW con la reacción de DCM como etapa controlante

T (°C)	k_q (L/kg.h)	K_{Ads} (L/mol)	K_D' (L/mol)	r^2	$\Sigma\chi^2$
150	15700	22036	$6,88 \cdot 10^5$	0,994	0,0005
175	28246	8571	$2,65 \cdot 10^5$	0,998	0,0009
200	29996	-21504	$1,36 \cdot 10^5$	0,991	0,0082
225	30803	-18127	22179	0,989	0,0219
250	34968	-15009	-8737	0,999	0,0030

Tabla 3.22. Ajustes de la ecuación LHHW con la reacción de TCM como etapa controlante

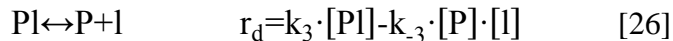
T (°C)	k_q (L/kg.h)	K_{Ads} (L/mol)	K_D' (L/mol)	r^2	$\Sigma\chi^2$
100	75965	43142	67534	0,997	0,0024
125	$7,55 \cdot 10^5$	$3,47 \cdot 10^5$	23191	0,998	0,0071
150	$1,77 \cdot 10^6$	$1,91 \cdot 10^5$	$2,86 \cdot 10^5$	0,999	0,0022
175	$5,23 \cdot 10^7$	$4,50 \cdot 10^7$	$3,72 \cdot 10^6$	0,9999	0,0005

Al comparar los resultados de las tablas con los resultados obtenidos anteriormente para el mecanismo controlado por la etapa de adsorción (Tablas 3.17 a 3.19), se observa que los valores de r^2 son muy similares, pudiendo decir que la validez del ajuste en ambos casos es muy similar, siendo, de nuevo, mejor para las temperaturas de reacción más altas. Sin embargo, en los casos de HDC de MCM y DCM se puede ver como para K_{Ads} se obtienen valores negativos, lo que carece de sentido físico. No ocurre lo mismo en la HDC de TCM, donde todos los valores de las constantes obtenidos resultaron positivos.

Por lo tanto, cabe concluir que este modelo no describe la naturaleza real del proceso de MCM y DCM, aunque pudiera aplicarse como una ecuación matemática de ajuste de datos experimentales para el diseño del reactor químico y la predicción de los valores de conversión alcanzables en función de las condiciones de trabajo. Este modelo sí describe de manera aceptable el proceso de HDC de TCM.

Modelo de LHHW con la desorción de productos de reacción como etapa controlante

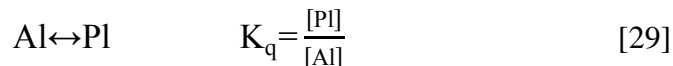
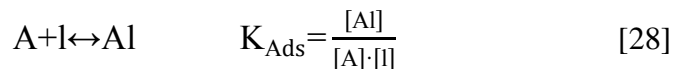
Es menos común que la etapa controlante de la velocidad del proceso sea la desorción de los productos de reacción. Sin embargo, para completar el estudio cinético de la hidrodecloración de clorometano se considera también esta situación. En este caso, la velocidad global resultante será la velocidad de dicha etapa:



El término de reacción inversa en la ecuación de velocidad se considera despreciable, ya que se asume que la reacción se encuentra desplazada hacia el producto adsorbida:

$$(-r_A) = r_D = k_3 \cdot [Pl] \quad [27]$$

El resto de etapas, más rápidas, se consideran en equilibrio:



A partir del balance de centros activos, junto con las ecuaciones [28] y [29] se puede expresar la concentración de producto adsorbido en función del reactivo gas según la expresión:

$$[P] = K_q \cdot K_{Ads} \cdot [A] \cdot \left(\frac{[L]}{1 + K_{Ads} \cdot [A] + K_q \cdot K_{Ads} [A]} \right) \quad [30]$$

Con lo que la ecuación de velocidad global [19] quedará:

$$(-r_A) = r_D = k_3 \cdot K_q \cdot K_{Ads} \cdot [A] \cdot \left(\frac{[L]}{1 + K_{Ads} \cdot [A] + K_q \cdot K_{Ads} [A]} \right) \quad [31]$$

Esta expresión puede simplificarse agrupando las constantes, donde k_d representa el producto $k_3 \cdot K_q \cdot K_{Ads} \cdot [L]$ y K_z es la suma $K_{Ads} + K_q \cdot K_{Ads}$. Si se sustituye esta expresión de velocidad en el balance de materia en el reactor y se expresan las concentraciones en función de la conversión del clorometano, se obtiene la ecuación diferencial a la que pueden ajustarse los datos experimentales representados en las Tablas 3.7 a 3.9 y Figuras 3.20 a 3.22:

$$\frac{dX_A}{d\tau} = \frac{k_d \cdot [A]_0 \cdot (1 - X_A)}{1 + K_Z \cdot [A]_0 \cdot (1 - X_A)} \quad [32]$$

Los resultados del ajuste se muestran en las Figuras 3.31 a 3.33 y las Tablas 3.23 a 3.25 recogen los valores de las constantes:

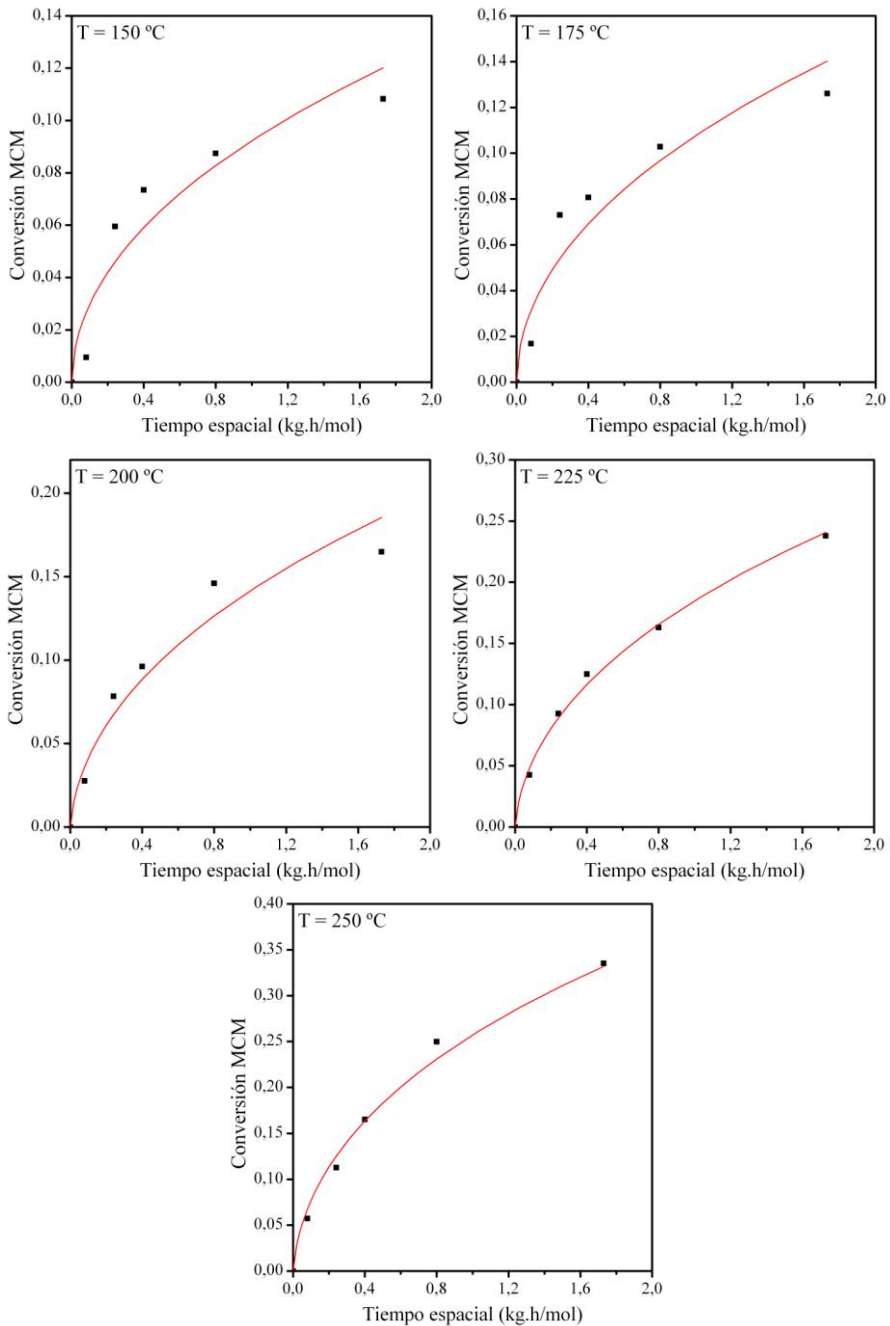


Figura 3.31. Ajustes de la ecuación LHHW con la desorción de productos como etapa controlante a los datos experimentales de la Tabla 3.7 (MCM).

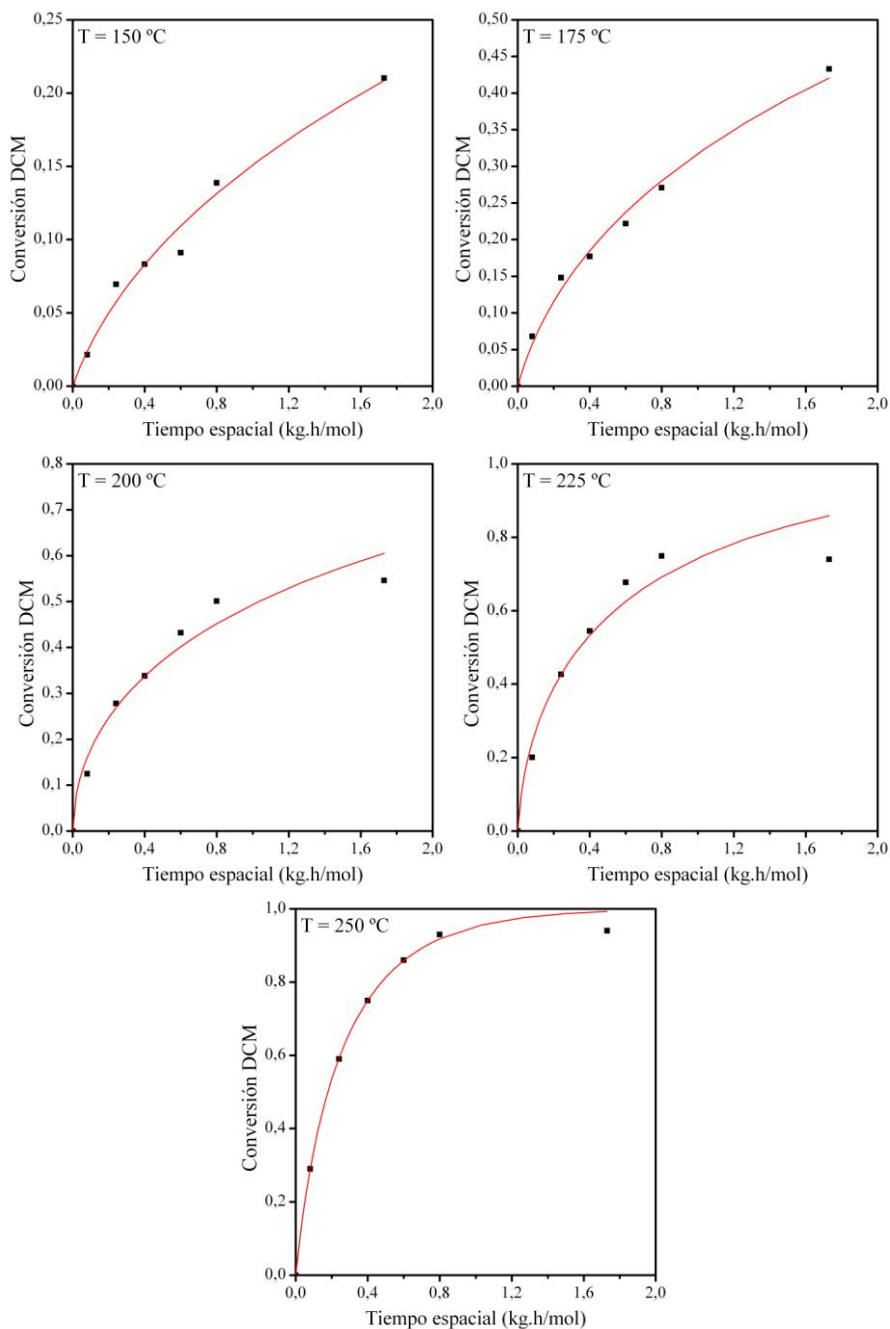


Figura 3.32. Ajustes de la ecuación LHHW con la desorción de productos como etapa controlante a los datos experimentales de la Tabla 3.8 (DCM).

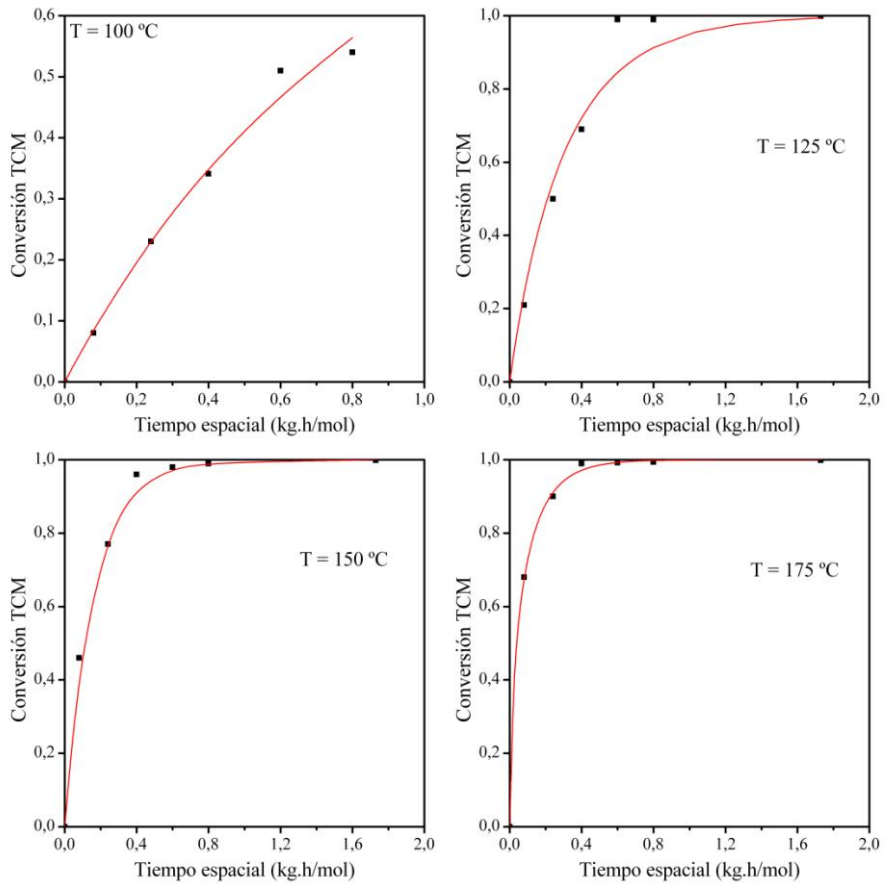


Figura 3.33. Ajustes de la ecuación LHHW con la desorción de productos como etapa controlante a los datos experimentales de la Tabla 3.9 (TCM).

Tabla 3.23. Ajustes a la ecuación de LHHW con la desorción como etapa controlante en la HDC de MCM

T (°C)	k_d (L/kg.h)	K_z (L/mol)	r^2	$\Sigma\chi^2$
150	101	-22222	0,970	0,0008
175	179	-21896	0,966	0,0013
200	295	-21896	0,982	0,0012
225	497	-21922	0,999	0,0002
250	990	-21839	0,997	0,0006

Tabla 3.24. Ajustes a la ecuación de LHHW con la desorción como etapa controlante en la HDC de DCM

T (°C)	k_d (L/kg.h)	K_Z (L/mol)	r^2	$\Sigma\chi^2$
150	492,7	-20829	0,994	0,0005
175	2191	-19825	0,998	0,0009
200	4193	-22135	0,991	0,0082
225	14915	-20549	0,989	0,0219
250	57522	-10380	0,999	0,0030

Tabla 3.25. Ajustes a la ecuación de LHHW con la desorción como etapa controlante en la HDC de TCM

T (°C)	k_d (L/kg.h)	K_Z (L/mol)	r^2	$\Sigma\chi^2$
100	18804	-6042	0,997	0,0024
125	62410	-4707	0,992	0,0071
150	127530	-6860	0,999	0,0025
175	151140	-19334	0,9999	0,0005

Como en los casos anteriores, puede decirse que el ajuste resulta aceptable, mejorando al aumentar la temperatura de reacción. Sin embargo, las constantes obtenidas presentan valores negativos en todos los casos, lo que anula el carácter descriptivo del modelo.

4. EVALUACIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS SOBRE CARBÓN ACTIVO EN LA HDC DE DCM

En el capítulo anterior se ha visto como los catalizadores basados en Pd resultan efectivos para la hidrodecloración catalítica de clorometanos, obteniéndose una elevada actividad y selectividad a productos no clorados en todos los casos. Sin embargo, estos catalizadores sufren una importante pérdida de actividad con el tiempo de uso, especialmente acusada en el caso de la hidrodecloración de diclorometano, comportamiento que se ha observado también en trabajos anteriores del grupo de investigación (de Pedro et al. 2006, de Pedro 2007). Siendo éste un aspecto esencial de cara a la aplicación industrial, se ha evaluado el comportamiento de catalizadores de diferentes metales nobles soportados sobre carbón activo en la hidrodecloración de diclorometano con el objeto de encontrar un sistema catalítico más estable.

En este capítulo se analiza la actividad, selectividad a productos de reacción y estabilidad de cuatro catalizadores preparados en el laboratorio con diferentes fases activas (Pd, Pt, Rh y Ru) soportadas sobre carbón activo, en la hidrodecloración de diclorometano. Se caracterizan sus propiedades físicoquímicas a fin de relacionar el comportamiento de los catalizadores con las mismas.

4.1. ACTIVIDAD CATALÍTICA

Los catalizadores se prepararon mediante el procedimiento y condiciones detallados en el capítulo correspondiente a Materiales y Métodos, usando como agentes precursores de las fases activas PdCl_2 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, RhCl_3 y RuCl_3 . La cantidad de metal se ajustó para obtener en torno a un 1 % del mismo en el catalizador.

Los ensayos de actividad de los diferentes catalizadores preparados se realizaron en las condiciones de operación indicadas en el mismo capítulo (Materiales y Métodos), a dos tiempos espaciales (0,08 y $1,73 \text{ kg h mol}^{-1}$), y variando la temperatura de reacción entre 200 y 250 °C. Los ensayos de tiempo de vida para el estudio de la estabilidad de los catalizadores se realizaron a los valores de tiempo espacial y temperatura más altos de los señalados.

La Figura 4.1 muestra los resultados de conversión de DCM obtenidos en la hidrodechloración del mismo con cada uno de los cuatro catalizadores, en las condiciones de reacción ensayadas.

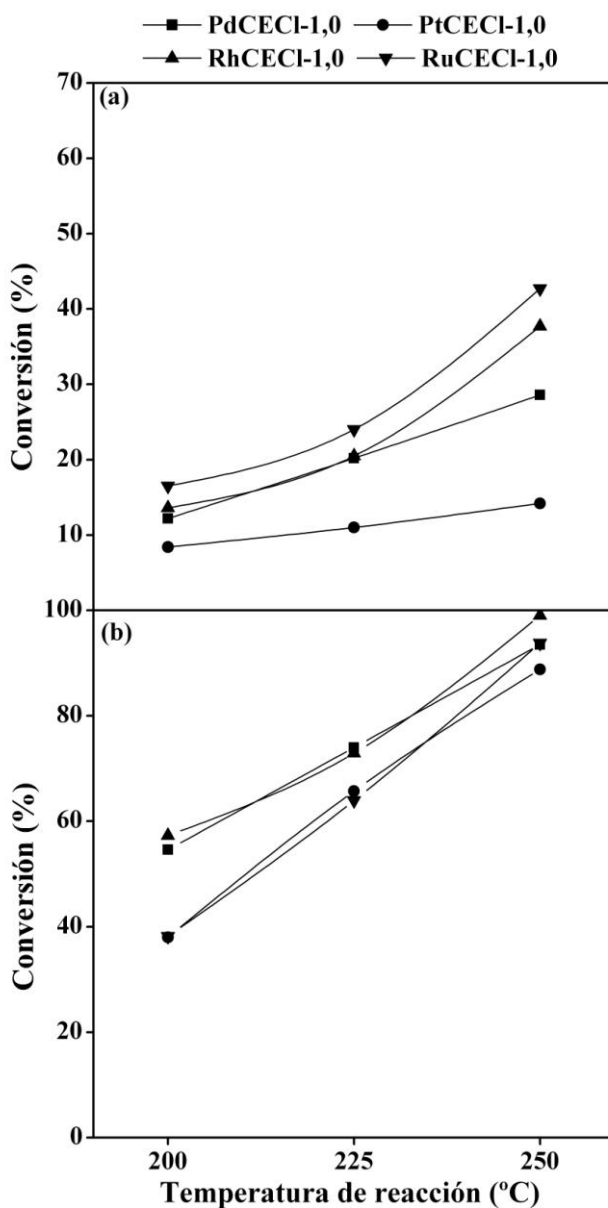


Figura 4.1. Efecto de la temperatura de reacción en la conversión de DCM a tiempo espacial de 0,08 kg.h.mol⁻¹ (a) y 1,73 kg.h.mol⁻¹ (b)

Como se puede observar en la Figura 4.1, todos los catalizadores mostraron actividad, aunque en distinto grado y dependiendo de las condiciones de operación. Para los cuatro metales

estudiados como fase activa, la conversión de DCM aumentó significativamente con el tiempo espacial y con la temperatura.

Para el tiempo espacial de $1,73 \text{ kg.h.mol}^{-1}$ y una temperatura de reacción de 250°C (Figura 4.1.b), no se apreciaron diferencias importantes entre los cuatro metales en cuanto a la conversión de diclorometano. Se alcanzaron valores de conversión en torno al 90%, llegando a un 99% en el caso de RhCECl-1,0. Con el catalizador de Pt se obtuvieron valores de conversión ligeramente más bajos que con el resto. Por otro lado, observando los resultados obtenidos a temperaturas más bajas vemos que existen diferencias más apreciables en la actividad de los catalizadores, siendo los de Rh y de Pd más activos, con conversiones cercanas al 60% a 200°C y al 75% a 225°C para ambos catalizadores, mientras que para los catalizadores de Pt y de Ru se obtuvieron conversiones del 40% a 200°C y del 65% a 225°C .

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados de selectividad a productos de reacción obtenidos con cada uno de los catalizadores:

Tabla 4.1. Distribución de productos de reacción en la HDC de DCM con los diferentes catalizadores

Catalizador	τ (kgmol ⁻¹)	T (°C)	Selectividad (%)				
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CH ₃ Cl	C ₄ H ₁₀
PdCECl-1,0	0,08	200	74,5	15,6	--	9,9	--
		225	68,7	22,8	--	8,5	--
		250	63,9	28,4	--	7,7	--
	1,73	200	77,6	6,5	--	15,9	--
		225	76,3	10,3	--	13,4	--
		250	72,6	13,3	--	14,1	--
PtCECl-1,0	0,08	200	73,7	--	--	26,3	--
		225	79,5	--	--	20,5	--
		250	84,0	--	--	16,0	--
	1,73	200	83,7	--	--	16,3	--
		225	85,6	--	--	14,4	--
		250	90,9	0,9	0,4	7,8	--
RhCECl-1,0	0,08	200	73,5	9,2	1,0	16,3	--
		225	69,2	13,1	4,5	11,8	1,4
		250	64,6	17,6	6,4	9,3	2,1
	1,73	200	73,0	8,3	2,8	14,3	1,6
		225	69,2	12,3	4,4	12,9	1,2
		250	63,8	16,7	6,5	10,9	2,1
RuCECl-1,0	0,08	200	74,0	10,3	6,8	8,9	--
		225	65,3	12,2	8,9	9,6	4,0
		250	57,3	14,6	10,6	12,0	5,5
	1,73	200	66,2	13,5	9,1	7,4	3,8
		225	57,9	16,6	10,7	10,4	4,4
		250	50,4	19,2	10,4	14,1	3,9

La selectividad a compuestos no clorados superó prácticamente siempre el 80%, rebasando en algunos casos el 90%. El CH₄ fue siempre el producto de reacción principal. No obstante, se

encontraron diferencias significativas en la distribución de productos según el catalizador utilizado. Como se puede observar, con el catalizador de Pt se formaron exclusivamente CH_4 y MCM como productos de reacción (se detectaron trazas de etano y propano a 250 °C y al tiempo espacial más alto), mientras que con el resto de catalizadores se formaron, además, hidrocarburos no clorados de más de un átomo de carbono. El uso del catalizador de Pd llevó a la formación de etano y con Rh y Ru se obtuvo una gran diversidad de productos de reacción, con cantidades significativas de propano e incluso butano.

Se apreciaron algunas diferencias en el comportamiento del catalizador de Ru con respecto al resto en cuanto al efecto de la temperatura sobre la selectividad a los distintos productos de reacción. Para el Pd, Pt y Rh la selectividad a MCM disminuyó al aumentar la temperatura de reacción, mientras que con el de Ru ocurrió lo contrario. Cuando se forman hidrocarburos con más de un átomo de carbono, la temperatura de reacción juega un papel importante en la distribución de los mismos, aumentando la selectividad a dichos compuestos al hacerlo esta variable, en detrimento de metano.

Las Figuras 4.2 a 4.5 muestran los resultados obtenidos con cada uno de los catalizadores en ensayos de larga duración, en términos de conversión de DCM y selectividad a productos de reacción.

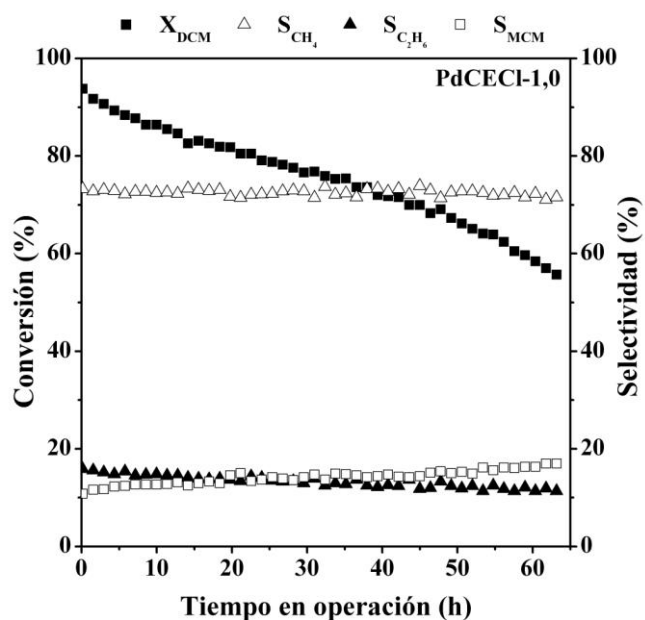


Figura 4.2. Evolución de la conversión de DCM y de la selectividad a productos con el tiempo en operación con el catalizador PdCECl-1,0

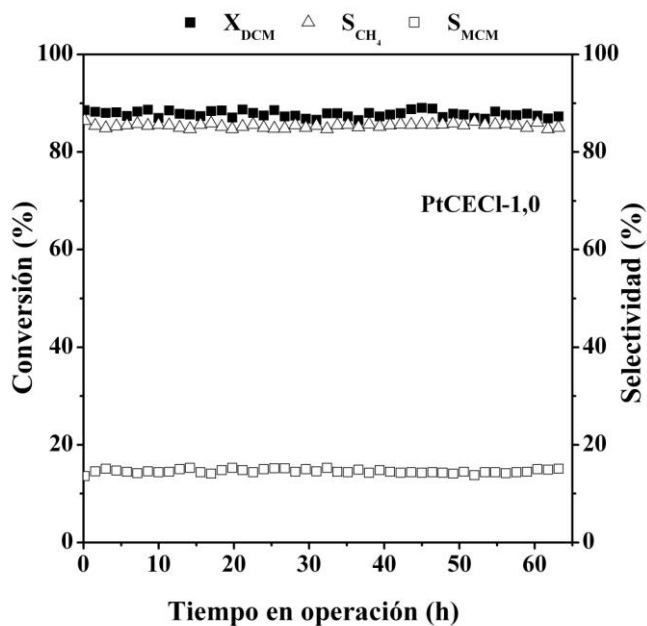


Figura 4.3. Evolución de la conversión de DCM y de la selectividad a productos con el tiempo en operación con el catalizador PtCECl-1,0

Resultados y Discusión

Evaluación de catalizadores metálicos soportados
sobre carbón activo en la HDC de DCM

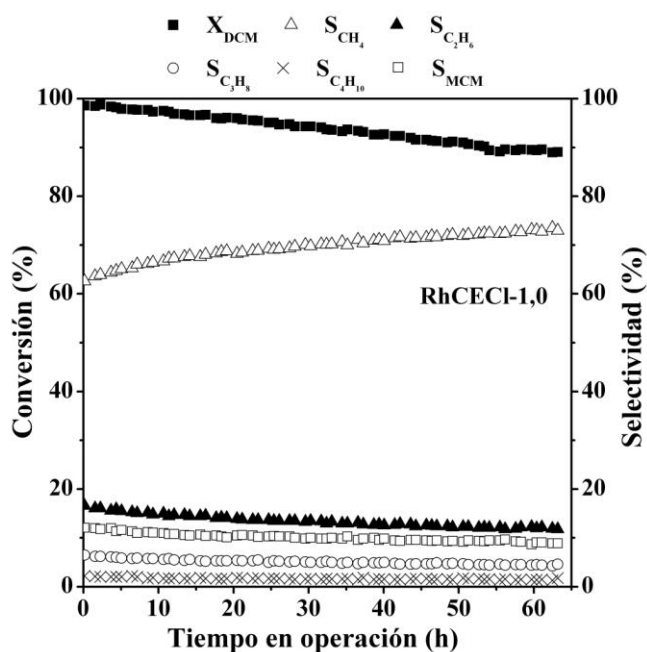


Figura 4.4. Evolución de la conversión de DCM y de la selectividad a productos con el tiempo en operación con el catalizador RhCECl-1,0

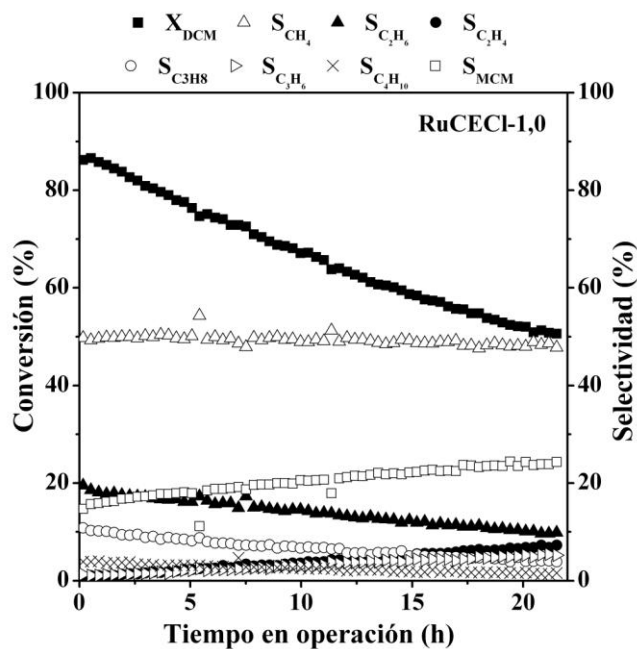


Figura 4.5. Evolución de la conversión de DCM y de la selectividad a productos con el tiempo en operación con el catalizador RuCECl-1,0

Como puede verse, la actividad de los catalizadores varió a lo largo del tiempo en operación de diferente forma. Cabe destacar la gran estabilidad mostrada por el catalizador de Pt. No se han encontrado en la bibliografía catalizadores tan estables en la hidrodecloración de DCM. Para el resto de catalizadores se observó una desactivación parcial en diferente grado. Esta pérdida de actividad fue más pronunciada en el caso del Ru, seguido del Pd, mostrando el Rh una desactivación significativamente menos acusada.

En general, la selectividad no mostró cambios significativos a lo largo del tiempo en operación. Con los catalizadores de Pd y Ru la selectividad a MCM aumentó ligeramente, en detrimento de hidrocarburos de más de un átomo de carbono, mientras que la selectividad a metano se mantuvo prácticamente constante. En el caso del Rh, la selectividad a metano aumentó ligeramente a lo largo del tiempo de reacción.

4.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES EN RELACIÓN CON SU ACTIVIDAD

Se analizaron algunas propiedades físico-químicas de los catalizadores con el fin de profundizar en el conocimiento de las posibles causas que provocan las diferencias encontradas en el comportamiento de los mismos.

El análisis del contenido metálico del catalizador, por ICP-MS, confirmó que todos ellos, antes de usados, presentaban valores similares, en torno al 0,8% (Tabla 4.2), por lo que las diferencias

Resultados y Discusión

Evaluación de catalizadores metálicos soportados sobre carbón activo en la HDC de DCM

encontradas en la actividad de estos catalizadores no pueden ser atribuidas a variaciones en el contenido en fase activa. Dicho contenido no se alteró prácticamente con el uso, por lo que la desactivación no puede explicarse por pérdida de metal.

Tabla 4.2. Caracterización de los catalizadores antes y después de usados en los ensayos de larga duración

Catalizador	Contenido Metal (%)	S_{BET} (m²/g)	Volumen Poro (cm³/g)	D (%)
PdCECl-1,0	0,84	1236	0,52	38
PtCECl-1,0	0,85	1191	0,52	36
RhCECl-1,0	0,78	1200	0,54	49
RuCECl-1,0	0,83	1160	0,52	62
PdCECl-1,0 usado	0,85	1282	0,57	9
PtCECl-1,0 usado	0,83	1201	0,53	92
RhCECl-1,0 usado	0,80	1209	0,58	27
RuCECl-1,0 usado	0,81	1082	0,49	15

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K se aproximaron en todos los casos a un Tipo I de la clasificación BDDT, lo que indica que se trata de sólidos esencialmente microporosos, aunque presentan una cierta contribución de mesoporos. Todos los catalizadores presentaron una elevada área superficial BET, con valores por encima de 1000 m²/g. No se observaron diferencias significativas en la estructura porosa de los catalizadores, obteniéndose valores similares tanto de área BET como de volumen de poro en todos los casos (Tabla 4.2), por lo que se puede decir que

las sales precursoras utilizadas no modifican, de manera significativa, las propiedades texturales de los catalizadores en las condiciones de trabajo empleadas. Por lo tanto, la pérdida de actividad tampoco puede atribuirse a la deposición de coque, ya que en ese caso cabría esperar una reducción en el área superficial BET y una mayor desactivación en el caso del catalizador de Rh, más selectivo a hidrocarburos de más de un átomo de carbono que el de Pd. No obstante, son necesarias más evidencias para confirmar esta conclusión.

Los resultados de la Tabla 4.2, relativos a dispersión, obtenidos por quimisorción de CO, muestran que en todos los catalizadores la fase metálica se encontraba bien dispersa, lo que justifica su elevada actividad. La dispersión de Pd y Pt fue muy similar, con valores de 38% y 36%, respectivamente. El catalizador RhCECl-1,0 presentó una dispersión ligeramente más elevada (49%) y para el catalizador RuCECl-1,0 se encontró el valor más alto (62%).

Estos resultados de dispersión no guardan una relación directa con la secuencia encontrada para la actividad de los catalizadores, evaluada ésta en términos de conversión de diclorometano. Sin embargo, si se encuentra una clara relación entre la desactivación de los catalizadores y la disminución del área metálica expuesta con el uso. Los catalizadores de Ru y Pd mostraron una pérdida de actividad más acusada, congruente con una mayor caída de la dispersión, de 62% a 15% y de 38% a 9%, respectivamente. En cambio, en el catalizador de Rh, que sufrió una desactivación más lenta, la disminución de la dispersión fue menos brusca (de 49% a 27%). El

catalizador de Pt, altamente estable, no sólo no mostró una disminución de la dispersión, sino que ésta aumentó de forma considerable tras las 65 h del ensayo, observándose un incremento desde un 36% a un 92%. Otros autores han observado este mismo fenómeno, aunque mucho menos acusado, para catalizadores de Pd y Pt soportados sobre carbón activo en la hidrodecloración de otros compuestos organoclorados (Mori et al. 2004, Ordonez et al. 2001b). Estos autores relacionaron la re-dispersión de las partículas metálicas con la presencia de HCl, que promueve la formación, volatilización y re-deposición de haluros metálicos inestables. Estos haluros pueden ser reducidos por la alta proporción de H₂ en la corriente gaseosa. Ordoñez et al. (Ordonez et al. 2001b) observaron la re-dispersión de Pd y Pt en la hidrodecloración de tetracloroetileno con catalizadores comerciales, mientras que en los estudios de hidrodecloración de CFC-113 con Pd, Pt, Rh y Ru de Mori et al. (Mori et al. 2004), la re-dispersión sólo se observó en el catalizador de Pt.

Como se apuntó en el capítulo anterior, las posibles causas de la disminución del área metálica accesible, cuando se produce, pueden ser dos. Por un lado el metal puede sufrir una sinterización en las condiciones de reacción utilizadas, aumentando así el tamaño de las partículas metálicas. Por otro lado, esta superficie metálica accesible podría estar siendo bloqueada por la quimisorción de reactantes y/o productos de reacción.

Para poder determinar la causa de esta disminución de la dispersión se llevaron a cabo estudios de Difracción de Rayos X de

los catalizadores antes y después de usados. Los resultados se muestran en la Figura 4.6.

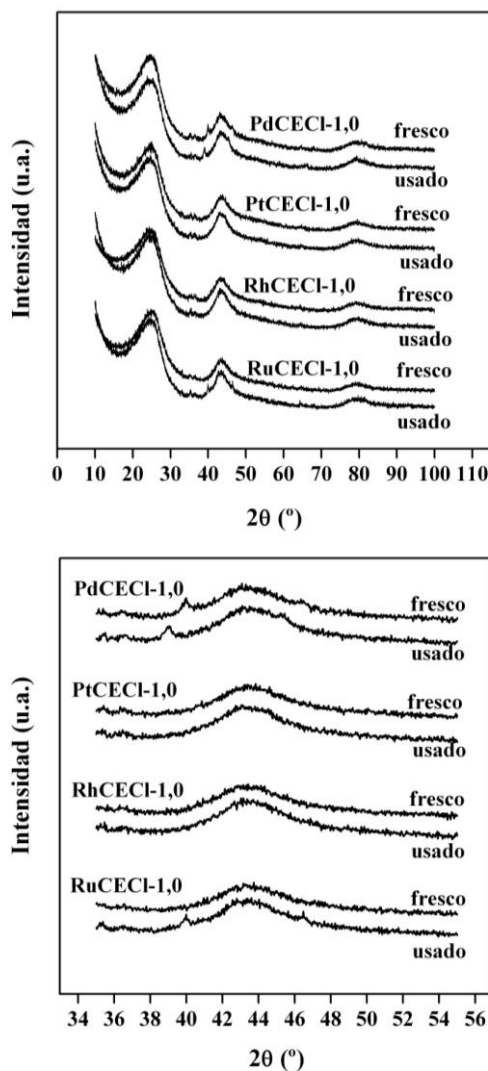


Figura 4.6. Difractogramas de los catalizadores antes y después de los ensayos de larga duración.

Cuando se analizan los difractogramas de los catalizadores no parece producirse sinterización de las partículas metálicas durante el transcurso de la reacción, excepto en el caso del catalizador de Ru, en

el que sí se observa la aparición de picos característicos del metal ($2\theta \sim 40^\circ$ y $46,5^\circ$) en el catalizador usado, lo que apunta a un aumento del tamaño de las partículas de Ru. Esto está de acuerdo con los datos obtenidos por quimisorción de CO sobre el catalizador RuCECl-1,0, el cual sufrió una pérdida importante de fase activa accesible (en torno a un 75 %). Por lo tanto la sinterización de las partículas de Ru parece ser una de las causas de desactivación de este catalizador.

Sin embargo, no ocurre lo mismo con el resto de catalizadores, ya que tanto el de Pd como el de Rh presentaron una dispersión menor después de la reacción, que no parece deberse a un aumento de tamaño de las partículas del metal, según los DRX. En estos casos, la disminución de la superficie de fase activa parece estar relacionada con la deposición de reaccionantes y/o productos sobre los centros activos. Por lo tanto, solamente en el caso del catalizador de Ru parece ocurrir una sinterización de la fase metálica en las condiciones de reacción utilizadas, que provocaría una caída importante de la actividad en la hidrodecloración de diclorometano.

Los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores vírgenes se muestran en la Figura 4.7. En todos los casos, hay un máximo de consumo de hidrógeno a altas temperaturas ($> 600^\circ\text{C}$), el cual ha sido atribuido a la interacción de H_2 con los sitios superficiales reactivos del carbón, creados por descomposición de grupos funcionales (de Miguel et al. 2002, Vilella et al. 2005a). Sin embargo, no se puede descartar la posible gasificación parcial del carbón catalizada por el propio metal durante la TPR.

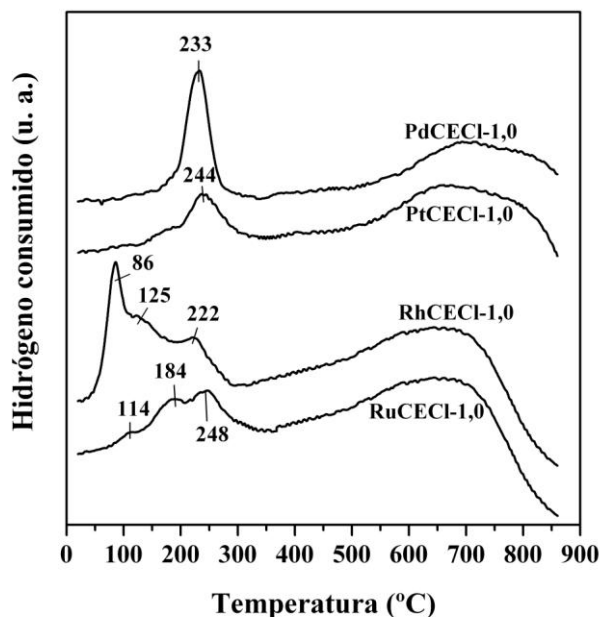


Figura 4.7. TPR de los catalizadores frescos

El catalizador de Pd presentó un solo pico de reducción (233 °C), indicando que este precursor se reduce en un solo paso (Figura 4.7). Esta temperatura de reducción fue mayor que la encontrada en la bibliografía para catalizadores preparados con PdCl_2 sobre otros soportes (Ohnishi et al. 1994, Rieck et al. 1985, Figoli et al. 1995), lo que supone que la interacción del precursor con el carbón activo es más fuerte que con los correspondientes materiales. El consumo de hidrógeno corresponde a la reducción de Pd^{2+} a Pd^0 , teniendo en cuenta que el paladio se encuentra inicialmente como Pd^{2+} , de acuerdo con lo observado por XPS como se explicará más adelante. El perfil de TPR del catalizador de Pt fue similar a los encontrados en la bibliografía para Pt sobre soportes amorfos (Gomez-Sainero et al. 2000, RomanMartinez et al. 1996, Silvestre-Albero et al. 2005,

Vilella et al. 2005b). Presentó un pico a 244 °C (Figura 4.7), que puede estar relacionado con la reducción de Pt^{2+} a Pt^0 (Silvestre-Albero et al. 2005).

Los catalizadores de Rh y Ru mostraron tres picos de consumo de hidrógeno (Figura 4.7). Los correspondientes a las temperaturas más bajas (86 y 125 °C para el Rh y 114 y 184 °C para el Ru) se deben a la reducción de especies metálicas similares a las encontradas con otros soportes usando cloruros como precursores (Liu et al. 2008), aunque se encuentran algo desplazados a temperaturas mayores, debido a la fuerte interacción con la superficie del carbón. Los picos de reducción a temperaturas más altas (222 °C para Rh y 248 °C para Ru) no se pueden atribuir a la presencia de partículas de gran tamaño ya que estos catalizadores mostraron una alta dispersión. Este consumo de hidrógeno puede ser debido a la reducción de partículas metálicas fuertemente ancladas al soporte, como concluyen otros autores con catalizadores de Ru preparados con un precursor clorado (Taboada et al. 2009). Estos autores relacionaron las diferencias en la interacción de las partículas metálicas con el soporte con la formación de diferentes fases del precursor. Sin embargo, en nuestro caso, el catalizador de Rh virgen sin reducir presentó un único estado de oxidación susceptible de ser reducido, como puede verse mediante XPS en los resultados detallados a continuación, al igual que en los casos de Pd y Pt, lo que sugiere que las diferencias en la interacción no son electrónicas.

En la Tabla 4.3 y las Figuras 4.8 a 4.10 se muestran los resultados obtenidos del análisis de XPS de los catalizadores de Pd,

Pt y Rh sin reducir, reducidos antes de la reacción y tras su uso en el proceso. En el caso del Ru, no se encontraron espectros adecuados donde los picos pudieran ser deconvolucionados. La baja intensidad del espectro indica que la concentración de Ru en la superficie externa del catalizador es muy baja, lo que sugiere que el Ru se encuentra depositado preferentemente en los poros internos del soporte. Esto está de acuerdo con los resultados de TPR, donde la mayor parte del Ru fue reducido a temperaturas altas, denotando una fuerte interacción con el soporte.

Tabla 4.3. Resultados de XPS de los catalizadores vírgenes (F), reducidos (R) y usados (U)

Catalizador	% Me_{at}	% Me⁰	% Meⁿ⁺	% Cl_{at}	% Cl_{inorg}	% Cl_{org}
PdCECl-1,0 F	0,17	4,5	95,5	0,35	49,2	50,8
PdCECl-1,0 R	0,32	52,9	47,1	0,11	46,8	53,2
PdCECl-1,0 U	0,25	62,3	37,7	0,13	29,2	70,8
PtCECl-1,0 F	0,06	52,1	47,9	0,43	37,6	62,4
PtCECl-1,0 R	0,07	74,5	25,5	0,13	17,0	83,0
PtCECl-1,0 U	0,04	68,9	31,1	0,14	18,5	81,5
RhCECl-1,0 F	2,08	12,6	87,4	0,85	57,7	42,3
RhCECl-1,0 R	1,72	35,9	64,1	0,38	54,9	45,1
RhCECl-1,0 U	2,19	44,8	55,2	0,51	48,5	51,5
RuCECl-1,0 F	n.d.	n.d.	n.d.	0,74	39,0	61,0
RuCECl-1,0 R	n.d.	n.d.	n.d.	0,23	18,7	81,3
RuCECl-1,0 U	n.d.	n.d.	n.d.	0,23	7,2	92,8

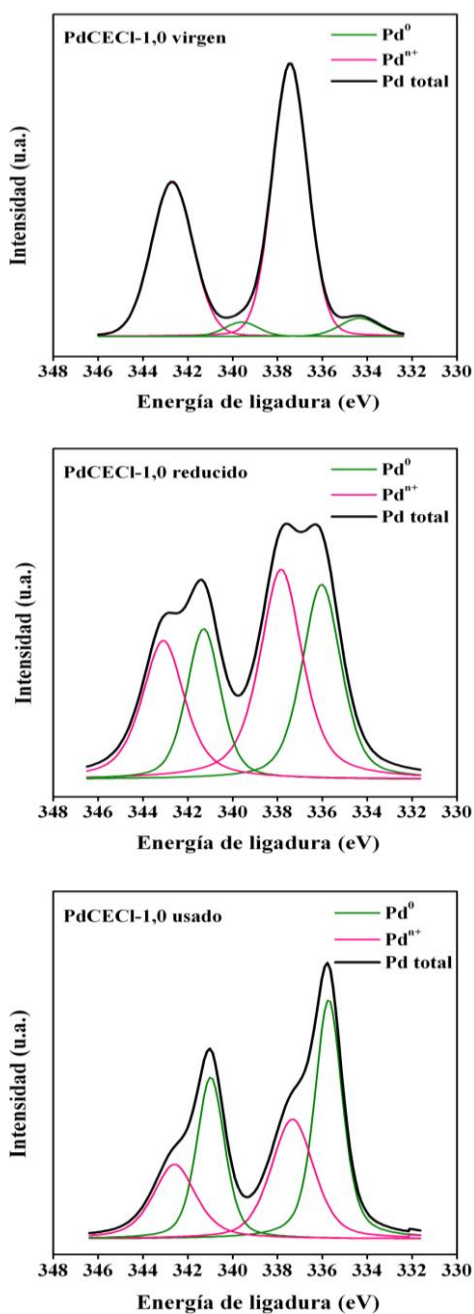


Figura 4.8. Espectros XPS del catalizador PdCECl-1,0 virgen, reducido y usado

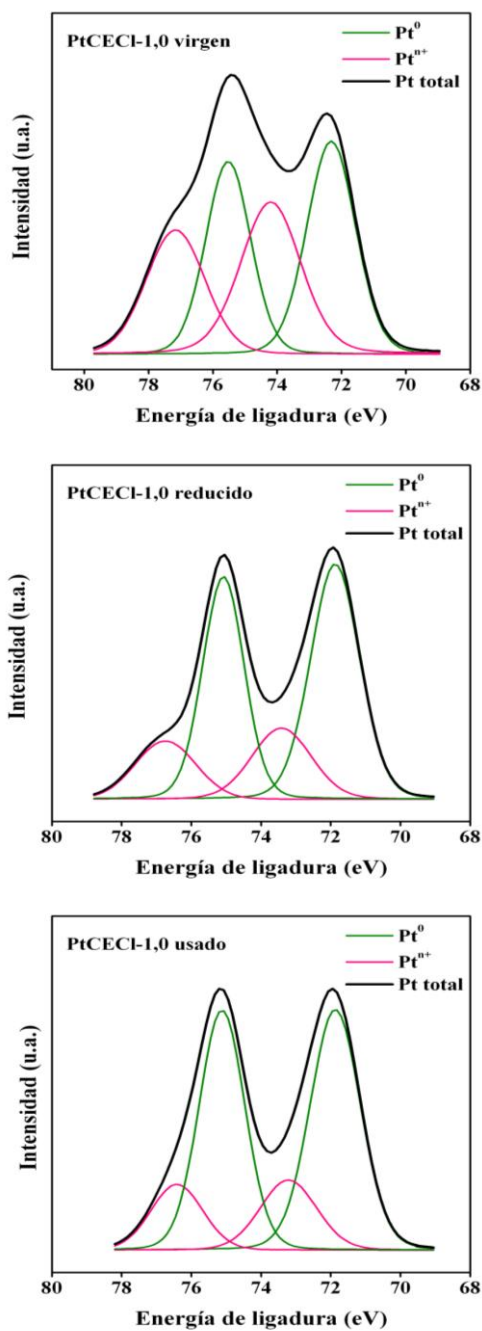


Figura 4.9. Espectros XPS del catalizador PtCECl-1,0 virgen, reducido y usado

Resultados y Discusión

Evaluación de catalizadores metálicos soportados
sobre carbón activo en la HDC de DCM

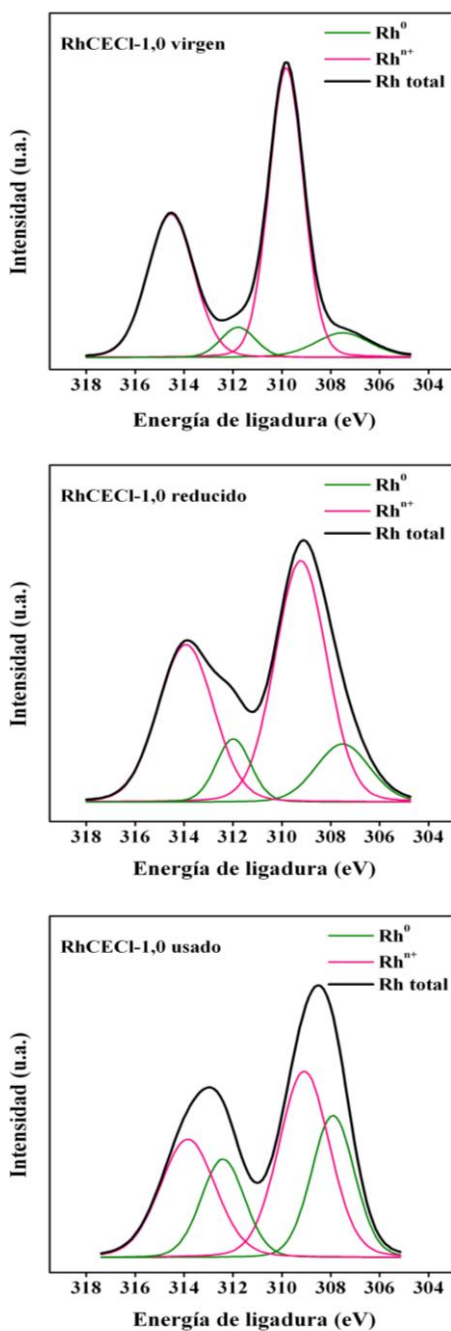


Figura 4.10. Espectros XPS del catalizador RhCECl-1,0 virgen, reducido y usado

De acuerdo con los resultados obtenidos por XPS, los metales se encuentran en dos estados de oxidación, los cuales se pueden atribuir a especie cero-valente y especie electro-deficiente. Como ya se comentó en el capítulo anterior para el caso del catalizador de Pd, la formación de especies electro-deficientes en catalizadores metálicos está bien establecida en la bibliografía (Jujjuri et al. 2006, Babu et al. 2009, Ding et al. 2008, Cobo et al. 2008, Simonov et al. 1995), dependiendo la formación de estas especies del soporte, de la sal precursora de la fase activa y del método de impregnación.

En la Figura 4.8 se observa que el catalizador de Pd sin reducir presentó una banda principal a 337 eV para el orbital del Pd $3d_{5/2}$, correspondiente a Pd electro-deficiente. Cuando el catalizador es reducido se distinguieron dos bandas, centradas a 335,5 y 337 eV, que pueden ser atribuidas a paladio metálico (Pd^0) y paladio electro-deficiente (Pd^{n+}), respectivamente. La integración del área bajo las curvas rindió una proporción relativa similar para las dos especies, como se encontró en estudios anteriores (de Pedro et al. 2006, Gomez-Sainero et al. 2002).

El catalizador de Rh, antes de ser reducido, presentó un espectro XPS similar al de Pd (Figuras 4.8 y 4.10), donde se observa una banda principal centrada a 309,8 eV para el Rh $3d_{5/2}$, correspondiente a Rh electro-deficiente (Rh^{n+}). En este caso, se observa una mayor contribución de una segunda banda, ligeramente superior que en el catalizador de Pd, centrada a una energía de ligadura de 307,5 eV, atribuida a la especie cero-valente del Rh. Una vez reducido el catalizador, se mantuvieron las dos bandas con un

aumento en la proporción relativa de especie metálica (307,5 eV), menos pronunciado que en el caso del Pd. Estos dos catalizadores mostraron una alta proporción de la especie electro-deficiente, al contrario que el de platino (Figura 4.9), el cual presentó también dos especies diferentes (72 eV para el Pt 4f_{7/2}, correspondiente a Pt⁰, y 73,4 eV para el Ptⁿ⁺) pero en una proporción claramente superior de la especie metálica, tanto antes como después de reducido el catalizador.

Una mayor proporción relativa de especie electro-deficiente puede asociarse con una actividad más alta, ya que el catalizador de Pt, que presentó una menor proporción relativa de dicha especie, es el que conduce a menores valores iniciales de conversión de DCM.

Por otro lado, como se vio en el capítulo anterior para el caso de los catalizadores de Pd soportados sobre carbón activo, la formación de compuestos de más de un átomo de carbono parece estar relacionada con la existencia de especies de metal en estado electro-deficiente. Como se puede observar en el espectro de XPS del catalizador de Pt (Figura 4.9), con el que sólo se formó CH₄, la proporción relativa de especie electro-deficiente fue menor que en los de Pd y Rh, con los que se produjeron hidrocarburos de más de un átomo de carbono. Aunque el mecanismo de acción del Pt podría ser diferente al del Pd, la formación de hidrocarburos superiores al CH₄ parece implicar la reacción de dos radicales clorados adsorbidos en especies electro-deficientes próximas.

La mayor selectividad a productos superiores al CH_4 obtenida con el catalizador de Ru y la similitud de este comportamiento encontrada con los catalizadores de Pd y Rh sugiere la existencia de especies electro-deficientes en aquél.

Cuando se analizaron los espectros de los catalizadores usados en la reacción de hidrodecloración de diclorometano (Tabla 4.3 y Figuras 4.8 a 4.10) se observó cómo la proporción de la especie electro-deficiente disminuía de forma considerable en aquellos catalizadores que sufrían una mayor pérdida de actividad con el tiempo en operación. Tal es el caso del Pd, en el que el descenso de la proporción de especie electro-deficiente fue más pronunciado que en el de Rh, que sufrió una pérdida de actividad menos acusada. Por su parte, en el catalizador de Pt no se observó una variación significativa de la proporción de las dos especies metálicas, lo que está de acuerdo con su comportamiento, sin pérdida de actividad al cabo de las 65 h del ensayo. Asumiendo que la adsorción disociativa del diclorometano tiene lugar principalmente sobre la especie electro-deficiente, como ya se comentó en el Capítulo 3 para el catalizador Pd/C, la desactivación puede atribuirse en gran parte al envenenamiento de los centros activos por DCM, intermedios y/o productos de reacción, que provoca una reducción de la superficie metálica accesible. De hecho, los espectros de XPS del Cl_{2p} (Tabla 4.3) revelaron un incremento en la proporción relativa de cloruros orgánicos en los catalizadores usados de Pd, Rh y Ru, los cuales, contrariamente al de Pt, sufrieron pérdida de actividad. El aumento de la proporción de Cl orgánico en los catalizadores puede estar

relacionado con el envenenamiento de los centros activos por especies organocloradas.

El mayor envenenamiento de los centros activos de Pd puede ser explicado por una fuerte interacción con los radicales organoclorados debido a la mayor densidad local de estados no ocupados en el nivel de Fermi $N(E_f)$ comparado con otros metales, como el Rh, como consecuencia de su particular estructura electrónica (Gomez-Sainero et al. 2000, Cox 1987, Sproull 1994, Kittel 1986). La desactivación del catalizador de Pd parece ser consecuencia del envenenamiento selectivo de los centros activos de Pd electro-deficiente por compuestos organoclorados, resultados que están de acuerdo con los encontrados por Omar et al. (Omar et al. 2011), como ya se profundizó en el capítulo anterior.

La evolución de la selectividad de los catalizadores confirma la importancia de las especies electro-deficientes para la formación de compuestos de dos o más átomos de carbono, como ya se ha discutido anteriormente. La selectividad a estos productos disminuyó a lo largo del proceso con los catalizadores de Pd y Rh (Figuras 4.2 y 4.4), en los que se produjo una disminución de la especie electro-deficiente con el tiempo en operación.

En el caso del Ru, la sinterización del metal en el catalizador durante la reacción de HDC de DCM parece ser una de las causas de la fuerte desactivación que experimenta, aunque no se puede descartar el envenenamiento de los centros activos por compuestos

organoclorados, ya que se observó un aumento del cloro orgánico mediante XPS.

En base a los resultados obtenidos, se seleccionó el catalizador PtCECl-1,0 por su alta eficacia y estabilidad, como el catalizador más adecuado para el proceso, por lo que se procedió al estudio en profundidad de la hidrodecloración de diclorometano en fase gas, que se presenta en el siguiente capítulo.

5. HDC DE DCM CON CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS SOBRE CARBÓN ACTIVO

En este capítulo se lleva a cabo un estudio más detallado de la influencia de diferentes variables de preparación del catalizador de Pt soportado sobre carbón activo y de las variables de operación en la hidrodecloración de diclorometano, con el fin de optimizar el proceso.

En primer lugar, con el fin de confirmar los resultados encontrados en el capítulo anterior, se realizan experimentos de larga duración y se profundiza en el estudio de las posibles causas de la alta estabilidad que presenta este catalizador.

Se analiza el efecto sobre la actividad y la selectividad de tres variables de preparación del catalizador, la temperatura a la que se reduce el mismo, el contenido de Pt y el carbón activo utilizado como soporte. Por otro lado, se evalúa la influencia de las variables del proceso, temperatura de reacción, tiempo espacial, concentración inicial de diclorometano y relación molar H_2/DCM , en la reacción de hidrodecloración de diclorometano.

Por último, se realiza el estudio de la cinética del proceso, con la propuesta de un mecanismo sobre el que se establecerá el correspondiente modelo cinético, información para el diseño del reactor, en su caso.

5.1. ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR

Para confirmar la alta estabilidad del catalizador PtCECl-1,0 y analizar las causas de la misma, se realizó un ensayo de HDC de DCM durante 26 días de tiempo en operación. Además, se llevó a cabo otro experimento de larga duración (siete días) con TCM. Estos experimentos se realizaron con un tiempo espacial de $0,8 \text{ kg.h.mol}^{-1}$ a 250°C para el DCM y $0,08 \text{ kg.h.mol}^{-1}$ y 200°C para el TCM.

Los resultados obtenidos tanto en términos de conversión, como de selectividad a metano, se muestran en las Figuras 5.1 (DCM) y 5.2 (TCM).

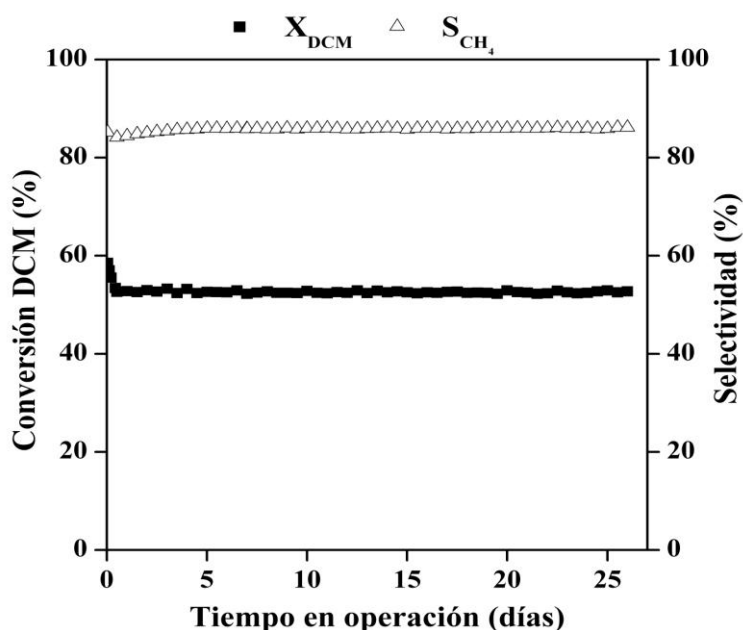


Figura 5.1. Evolución de la conversión de DCM y la selectividad a metano con el tiempo en operación

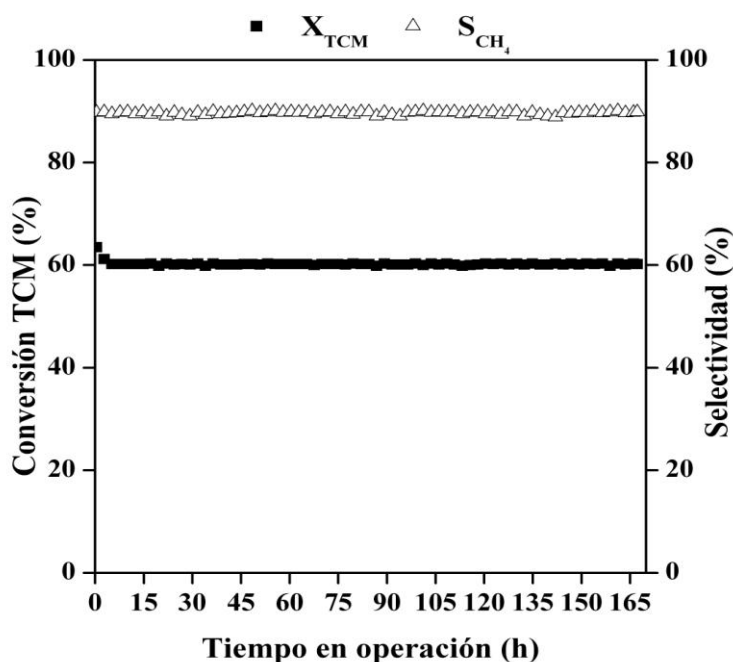


Figura 5.2. Evolución de la conversión de TCM y la selectividad a metano con el tiempo en operación

En dichas figuras se puede observar que no existió pérdida de actividad durante el tiempo en operación ensayado, con ninguno de los compuestos de partida. En la bibliografía no se ha encontrado ningún trabajo que dé cuenta de una estabilidad semejante en catalizadores empleados para HDC.

A pesar de la menor temperatura de reacción, con TCM se mantuvieron valores de conversión y selectividad a CH_4 algo superiores a los obtenidos con DCM. En ambos casos, los únicos productos de reacción fueron CH_4 y MCM.

Para poder entender mejor las causas que determinan la alta estabilidad del catalizador, se llevó a cabo la caracterización del

mismo antes y después de la HDC de DCM. La Tabla 5.1 resume los resultados.

Como puede verse, no hay diferencias significativas en el contenido de Pt, medido por ICP-MS, entre el catalizador virgen y el usado.

Tabla 5.1. Caracterización del catalizador fresco y después de usado en la HDC de DCM tras 26 días en operación

Catalizador	Contenido Pt (% peso)	S_{BET} (m²/g)	Volumen Microporos (cm³/g)	D (%)
PtCECI-1,0	0,85	1191	0,52	36
PtCECI-1,0 DCM	0,83	1201	0,53	92

Tampoco se observó variación significativa del área BET, lo que indica que no existe estrechamiento o bloqueo parcial de la estructura porosa durante la reacción en la condiciones de trabajo.

El hecho más importante fue el sustancial incremento de la dispersión, que se multiplicó por 2,5, alcanzando un valor del 92% después de los 26 días en operación, resultado que confirma el ya obtenido en la experiencia anterior tras 60 h en operación. Este aumento en la dispersión en el catalizador usado se relaciona con una disminución del tamaño de partícula del Pt y una mejor distribución del mismo en el soporte.

Las Figuras 5.3 y 5.4 muestran las imágenes de STEM-HAADF a bajos y altos aumentos, respectivamente, para el catalizador virgen y el usado.

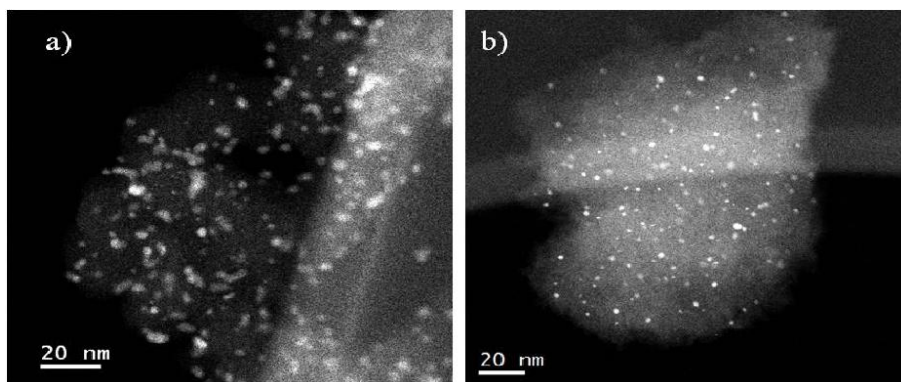


Figura 5.3. Imágenes STEM-HAADF del catalizador fresco (a) y usado tras 26 días en operación (b)

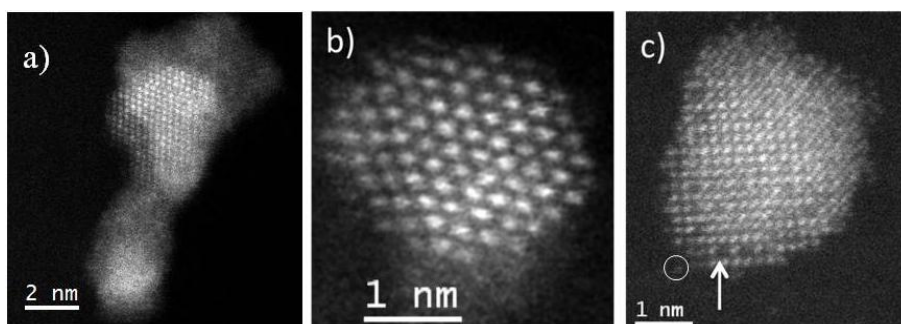


Figura 5.4. Imágenes STEM-HAADF del catalizador fresco (a); imagen de alta resolución de una nanopartícula de Pt en el catalizador usado a lo largo de la orientación [110] (b) y de la orientación [001] (c).

La distribución de las partículas de Pt sobre el carbón activo en los catalizadores virgen y usado se muestra en bajo aumento en la Figura 5.3.a y 5.3.b, respectivamente. En el primero, la gran mayoría de las partículas tienen una forma alargada poco usual. En el segundo, las partículas de Pt parecen significativamente menores y tienen una morfología más esférica. Esto confirma el aumento en la dispersión de las nanopartículas de platino (Tabla 5.2) durante la reacción. Las partículas alargadas que se observan inicialmente (Figura 5.3.a) podrían representar una morfología metaestable, ya que el catalizador

no ha sufrido ningún tratamiento agresivo o a altas temperaturas, capaz de reestructurar las partículas y que permita la formación de una morfología más estable energéticamente. Esta forma de las partículas podría estar causada por la naturaleza del proceso de evaporación del disolvente o por las interacciones con las anisotropías de la superficie del carbón activo al cristalizar durante la impregnación. Tras la exposición prolongada a un ambiente químico agresivo a alta temperatura, cabe esperar que esta morfología metaestable evolucione hacia una forma esférica, más estable termodinámicamente. Este proceso que se observó durante la HDC de DCM parece estar relacionado con el ataque de especies cloradas presentes en la atmósfera de reacción, lo que lleva a la re-dispersión de las partículas de Pt y la relajación de la morfología de la partícula a un estado más estable.

A mayores aumentos, la Figura 5.4.a (antes de la reacción) muestra una partícula de Pt alargada típica en este catalizador, de forma irregular y dimensiones 4×10 nm. En esta imagen se puede identificar la distribución atómica, un efecto que es atribuido a su formación por aglomeración de partículas de menor tamaño, con diámetros entre 3 y 7 nm. Sin embargo, este tipo de partículas no se observaron en el catalizador después de usado en la reacción de hidrodecloración. El diámetro medio de las partículas en el catalizador usado fue ligeramente inferior al de las partículas aisladas en el catalizador virgen, sin que se observaran partículas con diámetros por encima de 5 nm en el primero. Las Figuras 5.4.b y 5.4.c muestran imágenes de resolución atómica de dos nanopartículas

de Pt típicas del catalizador usado con diámetros de 3 y 4 nm, respectivamente.

La Figura 5.4.b representa una nanopartícula de Pt orientada en el eje de zona [110] de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (*fcc*, *face centered cubic*), mientras que la partícula de la Figura 5.4.c está vista a lo largo del eje [001] (de nuevo, relacionada con la estructura *fcc* esperada en el Pt metálico). La morfología de las partículas de Pt en la muestra usada fue prácticamente esférica (aunque con caras cristalinas bien definidas), como se esperaría en partículas que han sufrido una relajación de energía superficial. Como se puede ver, existen vacantes en las nanopartículas de Pt (Figura 5.4.c), pero pueden haber sido causadas por la radiación altamente energética del haz de electrones usado en el modo STEM.

La Figura 5.5 representa la distribución de tamaños de partícula del catalizador virgen (5.5.a) y del usado (5.5.b) obtenida de la medida de unas 100 partículas para cada muestra. Los resultados confirman la disminución del tamaño medio de partícula durante la reacción.

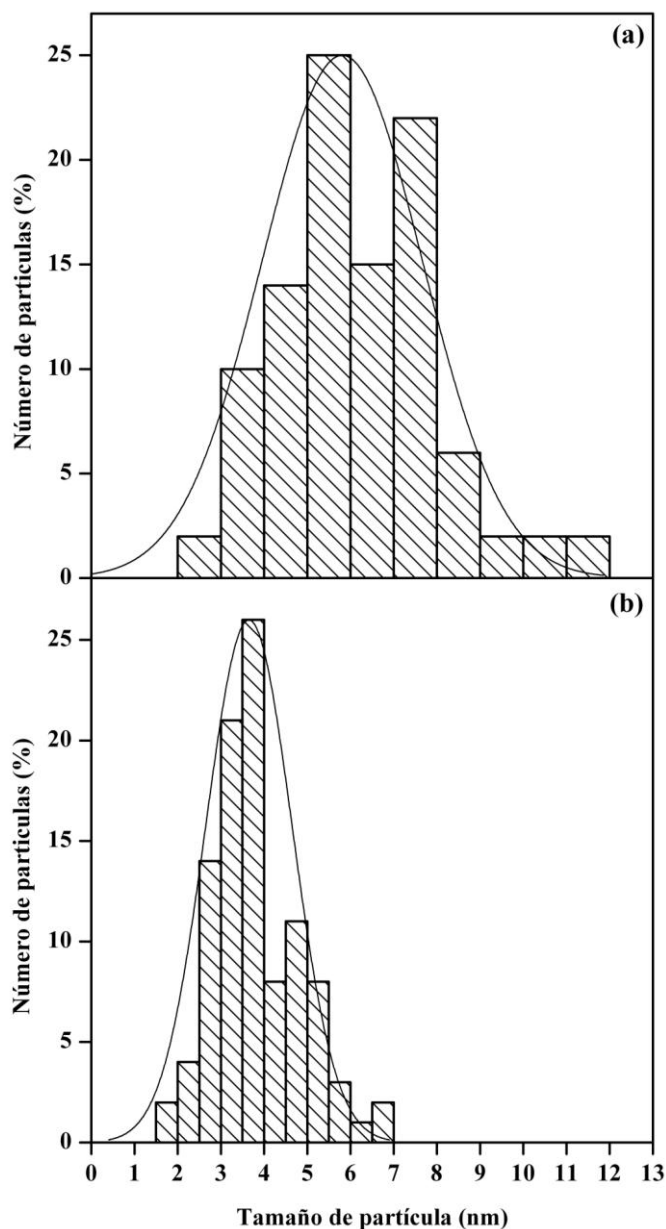


Figura 5.5. Distribución de tamaños de partícula del catalizador virgen (a) y usado (b)

Los valores de dispersión (Tabla 5.1), las imágenes de STEM y la distribución del tamaño de partícula obtenidos constituyen

204

evidencias de la re-dispersión de Pt en el catalizador PtCECl-1,0 durante la reacción, incluso aunque el tamaño medio de partícula obtenido por STEM y quimisorción no coincida (valores medios de 5,8 y 3,6 nm para el catalizador virgen y usado por STEM, respectivamente, frente 2,9 y 1,2 nm por quimisorción). Estas diferencias pueden ser debidas a que la identificación cuantitativa de partículas metálicas muy pequeñas por TEM o STEM no resulta fiable por debajo de un cierto diámetro (aproximadamente <1 nm). Además, clusters de pequeñas partículas pueden ser identificadas como una única partícula de mayor tamaño. Sin embargo, una dispersión del 92% sugiere que una proporción considerable de Pt está presente como clusters de pocos átomos e incluso como átomos de Pt aislados. Es más, en la Figura 5.4.c se puede observar que alrededor de la partícula hay contrastes que aparecen brillantes y que podrían interpretarse como estructuras (marcadas con un círculo en la Figura). Estas limitaciones llevarían a un inevitable aumento del tamaño medio de partícula obtenido por esta técnica, que sería mayor que el valor real.

Por otro lado, en ciertas circunstancias, la estimación del tamaño medio de partícula a partir de los datos de quimisorción podría arrojar valores ligeramente más bajos que los reales, debido a que el soporte usado es muy microporoso y contiene una importante proporción de grupos funcionales en la superficie que podrían favorecer la adsorción de una cantidad significativa de hidrógeno sobre el carbón activo y permitir el spillover de especies de hidrógeno de las partículas de Pt sobre el soporte. Esto llevaría a la obtención de

valores de áreas superficiales metálicas superiores a los reales y, por tanto, a menores tamaños medios de partícula de Pt.

La re-dispersión de las partículas de Pt en el catalizador durante la reacción de HDC de DCM explicaría la alta estabilidad que muestra este catalizador. Esta re-dispersión lleva a una distribución de tamaño más homogénea y uniforme sobre el soporte, que podría contribuir a la inhibición de la formación y estabilización de compuestos organoclorados de más de un átomo de carbono en los centros activos. Al aumentar la dispersión del componente activo se podría esperar un aumento en la conversión de DCM lo que, sin embargo, no ocurre. Esto podría explicarse por un efecto de compensación en el que las partículas de Pt más pequeñas fueran intrínsecamente menos activas, pero al aumentar la dispersión la actividad se mantiene elevada. La conversión inicial ligeramente más alta con el catalizador virgen puede ser parcialmente debida a otros fenómenos, como por ejemplo, que la adsorción de reactantes sobre los centros activos esté favorecida por partículas de mayor tamaño y por la alta concentración de Pt en la superficie externa del catalizador, como se observó por XPS en el capítulo anterior (Capítulo 4). Aunque es necesario un estudio más en profundidad para entender completamente este fenómeno, se puede decir que un tamaño de partícula pequeño tiene un efecto más positivo en la selectividad y estabilidad que sobre la actividad.

Por otro lado, como se explicó en el capítulo anterior (Capítulo 4), los análisis de XPS del catalizador PtCECl-1,0 mostraron una relación diferente de especies metálica y electro-

deficiente y se observó un efecto diferente de la reacción de HDC sobre la proporción relativa de dichas especies de metal que en el resto de catalizadores que sufrían pérdida de actividad con el tiempo en operación (Tabla 4.3 y Figuras 4.8 a 4.10). Mientras que en los catalizadores que presentaron desactivación durante la reacción, la proporción de especie electro-deficiente disminuyó, en el caso de Pt se observó un ligero descenso en la proporción de Pt^0 en el catalizador usado.

Como se explicará con más detalle en el siguiente apartado, el Pt^0 parece ser la principal especie activa para la adsorción disociativa de los clorometanos en la reacción de hidrodecloración con catalizadores de platino soportados sobre carbón activo. Esta interpretación está soportada por la alta proporción de dicha especie en el catalizador PtCECl-1,0 y por las notables diferencias observadas en la distribución de productos de reacción con los catalizadores de Pd, Pt y Rh (Capítulo 4). Al contrario que los catalizadores de Pd y Rh, el catalizador de Pt no es activo para la formación de hidrocarburos de más de un átomo de carbono. La formación de estos compuestos se relacionaría con las especies metálicas electro-deficientes, como se vió en los capítulos anteriores (Capítulos 3 y 4), siendo necesaria la reacción de dos o más radicales organoclorados adsorbidos en centros de metal electro-deficiente vecinos (Capítulo 3). La baja concentración de estos centros en el catalizador PtCECl-1,0 podría inhibir la formación de dichos compuestos.

Además, la alta dispersión del Pt puede llevar a una mayor concentración de H_2 en torno a los centros activos metálicos y a un

mayor spillover de H_2 , favoreciendo así la reacción de radicales organoclorados adsorbidos con el H_2 de alrededor, en detrimento de la que pudiera darse entre los propios radicales. La importante influencia del tamaño de partícula metálica en la selectividad ha sido observada por otros autores en la HDC con catalizadores de Pd y Pt (Bae et al. 2003, Bae et al. 2008, Gomez-Quero et al. 2008). Esta menor capacidad del catalizador de Pt para estabilizar radicales organoclorados y formar compuestos de más de un átomo de carbono en los centros activos podría inhibir el envenenamiento por especies organocloradas de uno o más átomos de carbono.

En el análisis de los XPS de Cl_{2p} no se observó aumento en la concentración superficial de cloro en el catalizador PtCECl-1,0 usado, manteniéndose la relación Cl_{inorg}/Cl_{org} antes y después de la reacción, lo que pone de manifiesto que no existe envenenamiento por HCl ni por especies organocloradas.

5.2. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

5.2.1. Temperatura de reducción

Para analizar el efecto del estado de oxidación del platino en la actividad del catalizador se realizaron diversos ensayos en los que se varió la temperatura a la cual se redujo el mismo antes de la reacción (250, 300, 350, 400 y 450 °C). También se realizó un ensayo sin reducción previa del catalizador.

Todos los ensayos se llevaron a cabo con el catalizador PtCECl-1,0, con un 1% de fase activa, en las condiciones de

operación descritas en el capítulo de Materiales y Métodos, a un valor de tiempo espacial de $1,73 \text{ kg.h.mol}^{-1}$. En la Figura 5.6 se representan los resultados obtenidos en cuanto a conversión inicial de DCM.

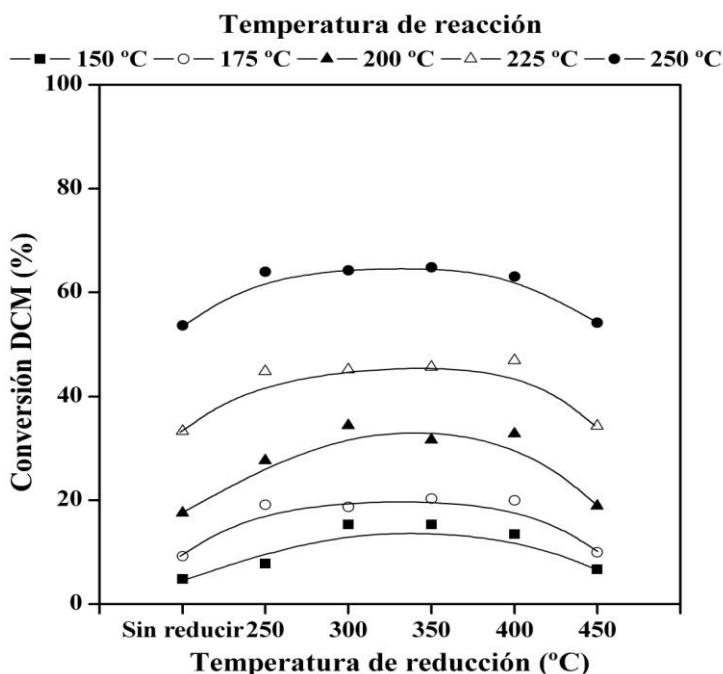


Figura 5.6. Conversión de DCM vs. Temperatura de reducción

En la Figura se observa como la conversión inicial de DCM aumentó con el catalizador reducido a 250 °C, para todas las temperaturas de reacción ensayadas. En el intervalo de temperaturas de reducción entre 250 y 350 °C no se produjeron variaciones significativas y a partir de 400 °C, la conversión decreció a todas las temperaturas de reacción.

Al igual que en los estudios anteriores, la reacción de hidrodechloración de diclorometano con catalizadores de platino soportado sobre carbón activo produjo exclusivamente CH_4 y MCM. La selectividad del catalizador reducido a distintas temperaturas, en el

intervalo de temperatura de reacción estudiado, se representa en la Figura 5.7 y la Figura 5.8 muestra la cantidad de metano producida por unidad de tiempo.

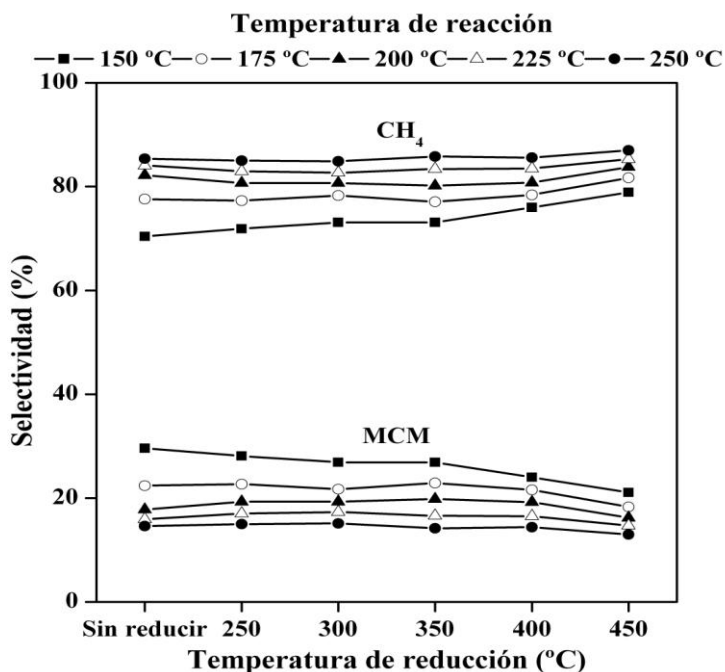


Figura 5.7. Efecto de la temperatura de reducción en la selectividad a productos de reacción

El metano apareció como producto principal, superando el 70% de selectividad en todos los casos. La temperatura a la cual se reduce el catalizador parece influir sólo ligeramente en la selectividad, observándose un pequeño incremento de la misma a metano, en detrimento de monoclorometano, al aumentar la temperatura de reducción del catalizador. Sin embargo, la menor actividad del catalizador con temperaturas de reducción superiores a 350 °C hace que la formación de CH₄ disminuya considerablemente a partir de dicha temperatura de reducción (Figura 5.8).

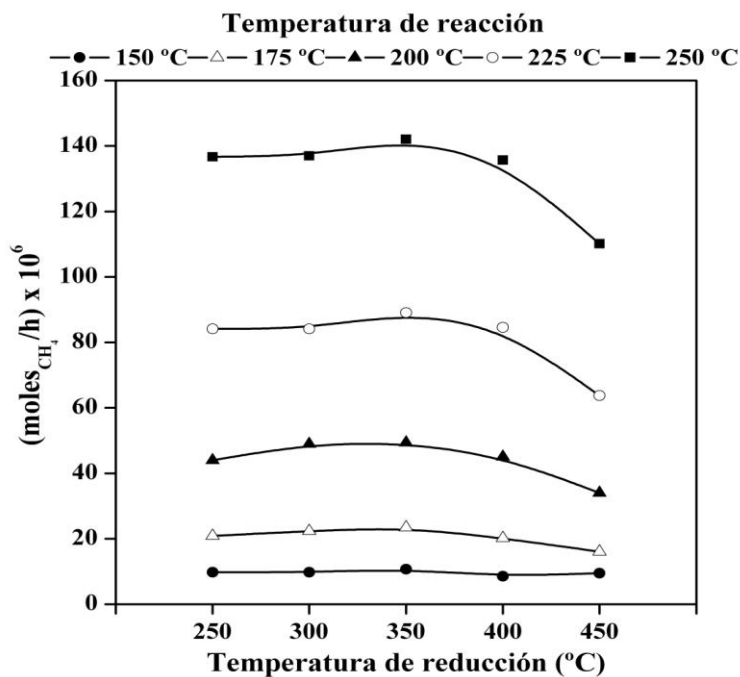


Figura 5.8. Efecto de la temperatura de reducción en la cantidad de metano producida por unidad de tiempo

En la Tabla 5.2 se presentan los valores de TOF para la reacción a 250 °C, los valores de dispersión para el catalizador reducido a diferentes temperaturas y la proporción a especies de Pt metálico y electro-deficiente determinada por XPS.

Tabla 5.2. Resultados de XPS del catalizador de Pt reducido a distintas temperaturas

Temperatura reducción (°C)	TOF (h ⁻¹)	D (%)	Pt ⁰	Pt ⁿ⁺	Pt ⁰ /Pt ⁿ⁺
250	23,8	36	73,3	26,7	2,8
300	38,5	23	74,5	25,5	2,9
350	48,5	18	75,9	24,1	3,2
400	70,7	12	83,6	16,4	5,1
450	132,3	6	88,2	11,8	7,5

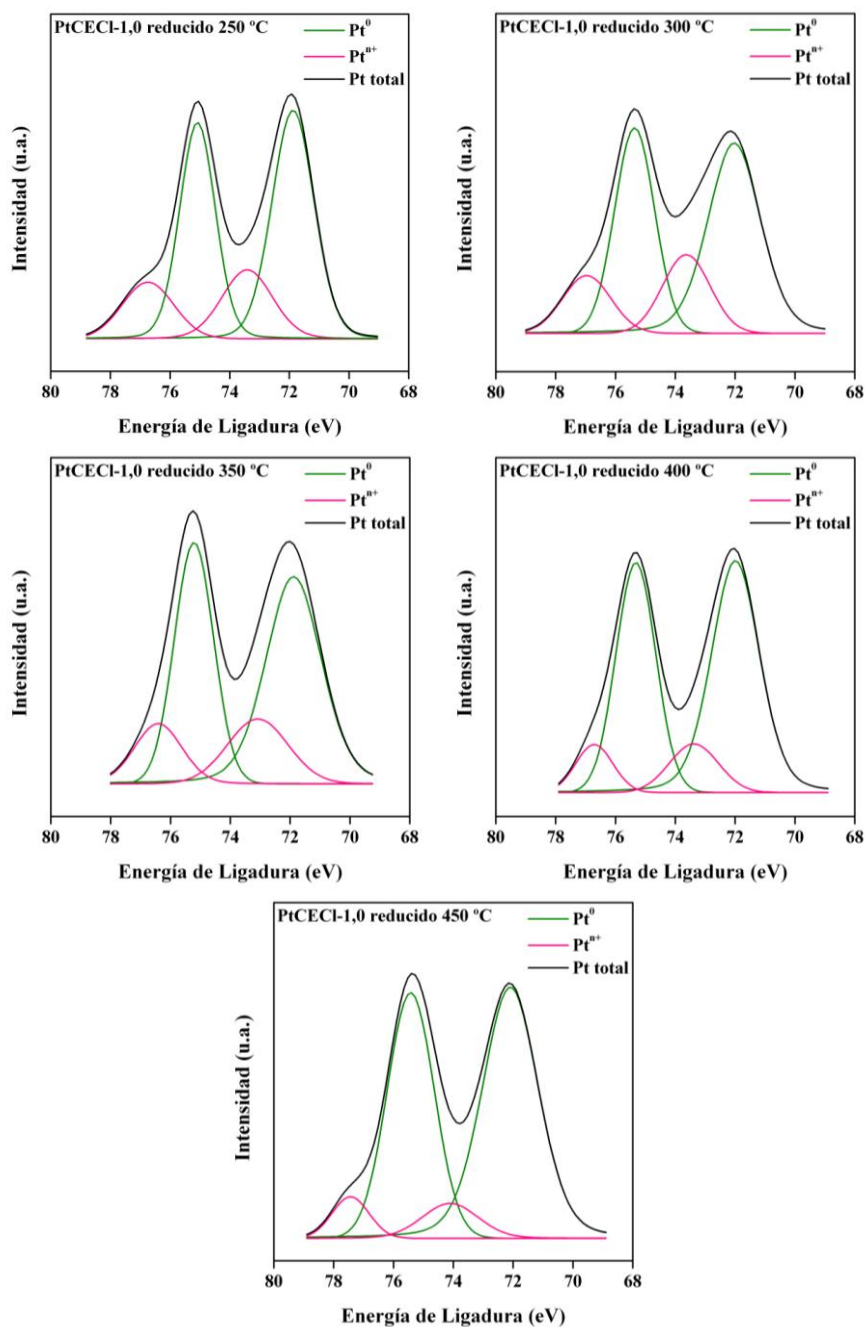


Figura 5.9. Espectros XPS del catalizador de Pt reducido a diferentes temperaturas

El aumento de la temperatura de reducción parece modificar la dispersión del metal favoreciendo la agregación de las partículas del mismo al aumentar la temperatura, lo que implicaría una disminución de los centros activos disponibles. Este efecto de la reducción previa ha sido descrito en la bibliografía, para catalizadores de Pd sobre carbón activo (Gomez-Sainero 1997). Sin embargo, esto no se traduce en una disminución proporcionada de la actividad global (Figura 5.6), aumentando el TOF de forma considerable con la temperatura de reducción (Tabla 5.2). Esto se puede atribuir a un aumento de la proporción de Pt^0 al aumentar dicha temperatura.

La relación entre la actividad por átomo de Pt expuesto (TOF), la dispersión y la proporción Pt^0/Pt^{n+} se representa en la Figura 5.10. Como se puede observar, la actividad (TOF) y la relación Pt^0/Pt^{n+} siguieron la misma tendencia, aumentando ambas al someter el catalizador a una mayor temperatura de reducción. A pesar del descenso de la dispersión del Pt, la conversión de DCM se mantuvo constante hasta una temperatura de reducción de 400 °C (Figura 5.6), lo que indica la importancia del efecto de la proporción relativa de Pt^0 . El aumento de la actividad con la proporción de Pt^0 parece confirmar a esta especie como el centro activo en los catalizadores de Pt.

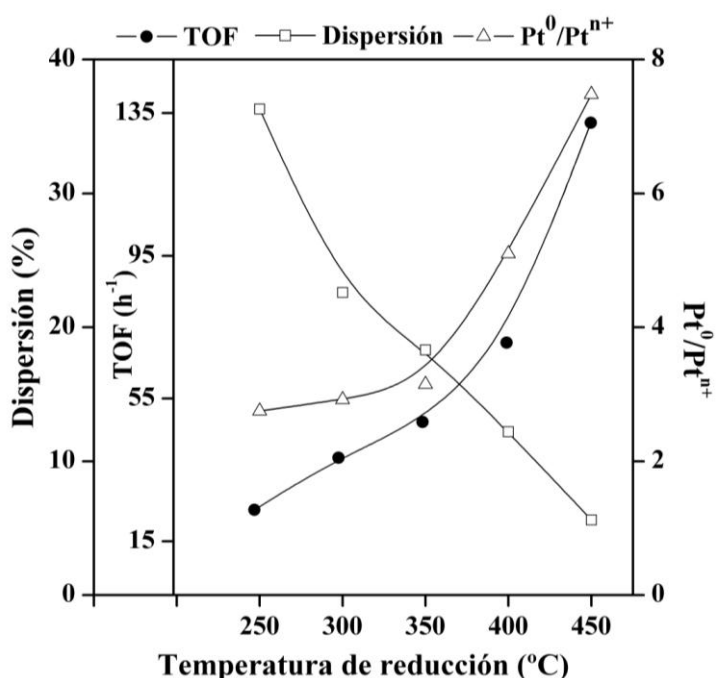


Figura 5.10. Relación entre TOF, dispersión y proporción Pt^0/Pt^{n+} a distintas temperaturas de reducción

A partir de estos resultados, se selecciona 250 °C como la temperatura de reducción para la realización de los experimentos subsiguientes.

5.2.2. Contenido de Pt

Se prepararon una serie de catalizadores con contenidos de Pt entre 0,5 y 2,0 %, siguiendo el procedimiento detallado en el capítulo de Materiales y Métodos. La nomenclatura utilizada y el contenido de Pt de los diferentes catalizadores preparados, obtenido por ICP-MS, se recogen en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Contenido nominal y real (ICP-MS) de los catalizadores de Pt con diferentes contenidos

Catalizador	%Pt nominal	%Pt_t (ICP-MS)
PtCECl-0,5	0,5	0,43
PtCECl-1,0	1,0	0,85
PtCECl-1,5	1,5	1,44
PtCECl-2,0	2,0	2,11

Los ensayos de reacción se realizaron con el catalizador reducido a 250 °C, a presión atmosférica, un tiempo espacial de 0,8 kg.h.mol⁻¹, 1000 ppmv de DCM en la corriente de entrada y una relación molar H₂/DCM de 100. La figura 5.11 muestra los resultados de conversión de DCM obtenidos a distintas temperaturas de reacción con los diferentes catalizadores.

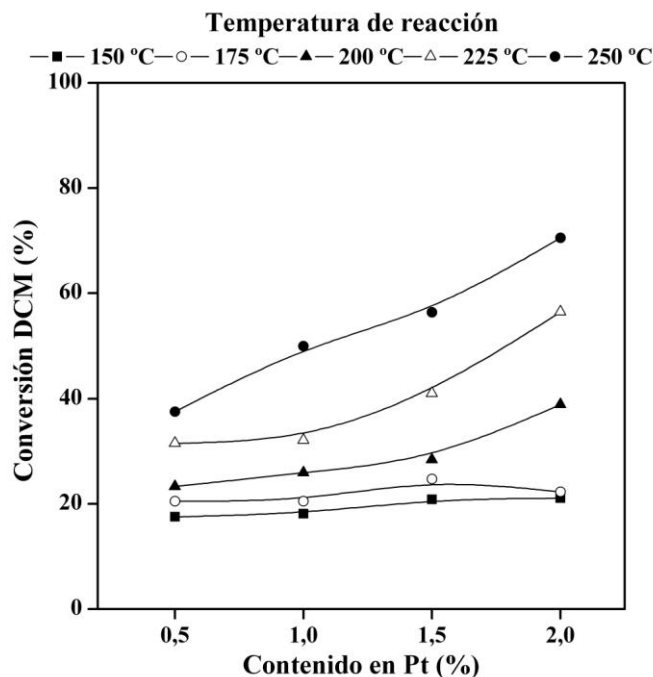


Figura 5.11. Conversión de DCM vs. Contenido en Pt a diferentes temperaturas de reacción

La conversión de diclorometano aumentó con el contenido en platino del catalizador, siendo este aumento más significativo a mayor temperatura de reacción. Se alcanzó hasta un 70% de conversión a la temperatura más alta cuando se utilizó el catalizador con un mayor contenido de Pt. La temperatura de reacción ejerció un claro efecto sobre la actividad del catalizador, que aumentó sensiblemente con la misma, a partir de unos 175 °C.

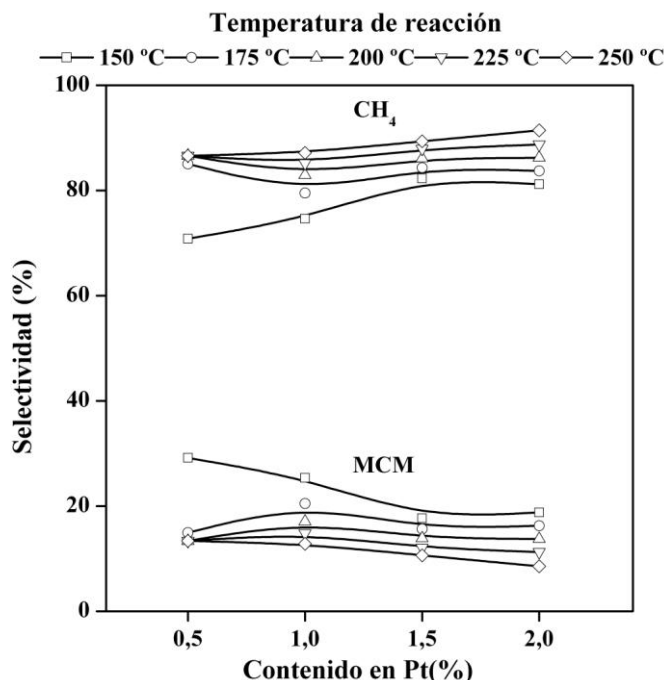


Figura 5.12. Efecto del contenido en Pt del catalizador en la selectividad a productos de reacción

En cuanto a la selectividad (Figura 5.12), en general se observó un ligero aumento de la misma hacia CH₄ al aumentar el contenido de Pt del catalizador, efecto que pierde intensidad a temperaturas más altas.

El bajo contenido de Pt en el catalizador PtCECl-0,5 no permitió obtener un valor fiable de la dispersión (Tabla 5.4). Por encima del 1,0% de Pt no se modificó prácticamente el diámetro medio de las partículas metálicas, de modo que al aumentar el

contenido de fase activa debe hacerlo la concentración de centros activos para la reacción.

Tabla 5.4. Resultados de quimisorción de CO y de XPS de los catalizadores preparados con distintos contenidos en Pt

Catalizador	D (%)	Pt⁰	Ptⁿ⁺	Pt⁰/Ptⁿ⁺	X_{DCM} (%)
PtCECl-0,5	--	72,9	27,1	2,7	37,9
PtCECl-1,0	36	73,3	26,7	2,8	50,0
PtCECl-1,5	38	74,0	26,0	2,9	56,8
PtCECl-2,0	42	86,0	14,0	6,1	70,5

Por otra parte, en los espectros de XPS de los catalizadores (Figura 5.13), se observó como la relación entre las especies metálica y electro-deficiente de Pt (Tabla 5.4) no se vio afectada al aumentar el contenido de metal en el catalizador en el intervalo de 0,5% a 1,5%, a partir del cual dicha relación aumentó considerablemente.

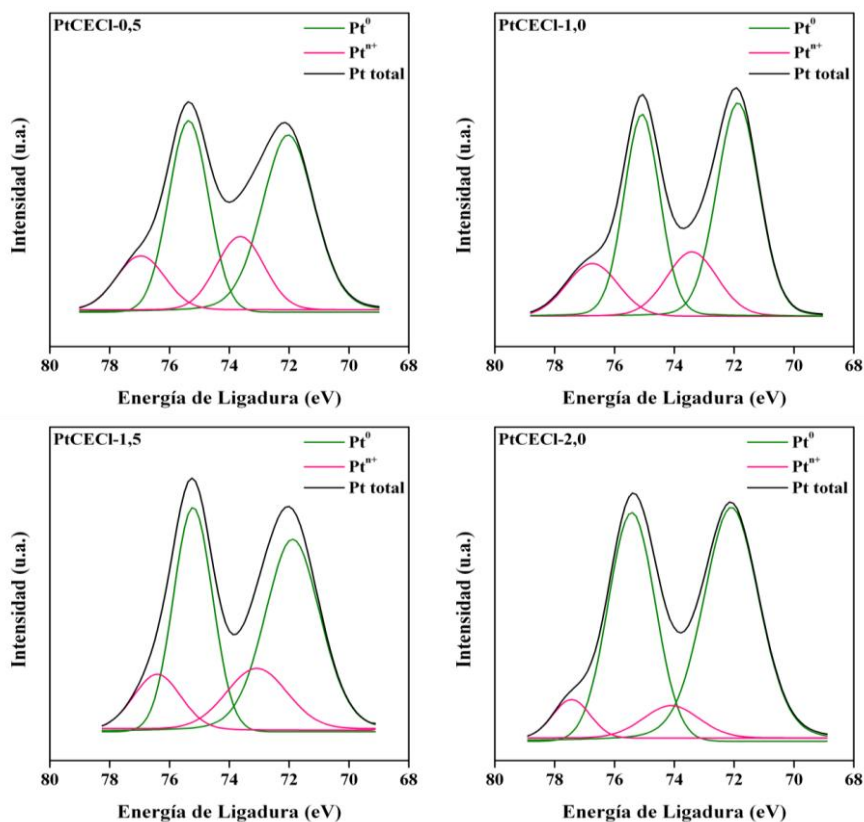


Figura 5.13. Espectros XPS de los catalizadores preparados con diferentes contenidos en Pt

La Tabla 5.4 incluye los valores de conversión de DCM, que, como puede verse, aumentó con la dispersión y la relación $\text{Pt}^0/\text{Pt}^{n+}$. A pesar del pequeño incremento de la dispersión al pasar de 1,0% a un 2,0% de Pt en el catalizador, la conversión siguió aumentando debido a la mayor concentración de centros activos presentes en el catalizador, aunque el aumento conseguido no parece justificar doblar el contenido de Pt en el catalizador. Por otro lado, una mayor proporción de Pt^0 podría favorecer también la actividad del catalizador, como se señaló en el apartado anterior.

En base a los resultados, se seleccionó un contenido del 1% de Pt para llevar a cabo los siguientes experimentos.

5.2.3. Carbón activo soporte

En la bibliografía sobre la hidrodecloración aparecen numerosos trabajos relativos al papel del soporte en el comportamiento del catalizador (Aristizabal et al. 2004, Legawiec-Jarzyna et al. 2006, Bueres et al. 2010, Yuan et al. 2007, Keane et al. 2003, Chen et al. 2009, Bonarowska et al. 2010). Conocer las propiedades del soporte y su interacción con la fase activa resulta esencial y, consecuentemente, en este apartado se estudia el efecto de tres carbones activos comerciales diferentes (Erkimia, Merck y Chemviron) en la actividad y estabilidad del catalizador Pt/C en la hidrodecloración de diclorometano. El procedimiento de preparación de los catalizadores, con un 1% de Pt (nominal) es el ya descrito en el Capítulo 2 de la presente Tesis. Las condiciones de operación empleadas en los experimentos fueron un tiempo espacial de 1,73 kg.h.mol⁻¹, temperatura de reacción entre 200 y 250 °C, una concentración inicial de DCM de 1000 ppmv y una relación molar H₂/DCM de 100. El catalizador fue prerreducido in situ en H₂ durante 2 horas a 250 °C.

La nomenclatura utilizada para los catalizadores utilizados en este apartado es la siguiente:

- Platino soportado sobre carbón activo Erkimia: PtCECl-1,0
- Platino soportado sobre carbón activo Merck: PtCMCl-1,0

- Platino soportado sobre carbón activo Chemvicon: PtCCCI-1,0

La actividad (en términos de conversión de DCM) y la selectividad iniciales de los catalizadores se representan en la Figura 5.15.

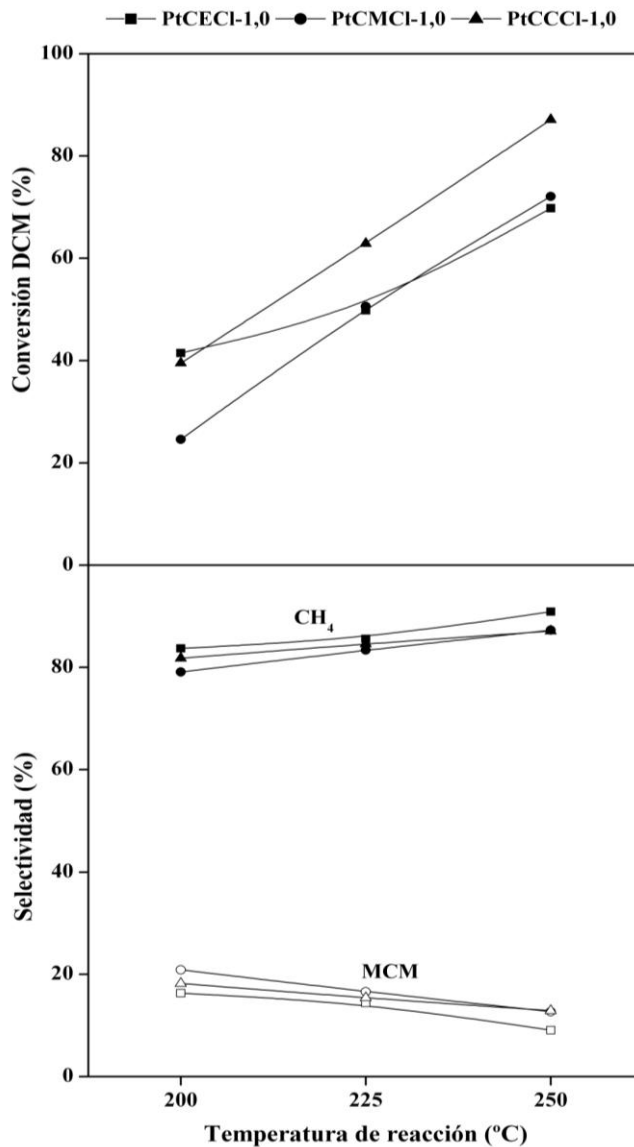


Figura 5.14. Efecto del carbón activo en la conversión de DCM y selectividad a productos a diferentes temperaturas de reacción.

Los tres catalizadores resultaron efectivos para la hidrodecloración de diclorometano en las condiciones de operación ensayadas. En todos los casos, la conversión de DCM aumentó con la temperatura de reacción, siendo el efecto de ésta menos acusado en el caso del PtCECl-1,0. A la temperatura de reacción más elevada (250 °C), los catalizadores PtCECl-1,0 y PtCMCl-1,0 obtuvieron conversiones de DCM similares, en torno al 70%, mientras que el catalizador PtCCCl-1,0 alcanzó una conversión de DCM del 87 %.

En cuanto a la selectividad, no se observaron diferencias importantes con los distintos catalizadores. En todos los casos se obtuvieron como productos de reacción metano y monoclorometano exclusivamente, siendo el metano el producto principal. La selectividad al mismo superó el 80% con todos los catalizadores, aumentando ésta con la temperatura de reacción.

Para estudiar la estabilidad de estos catalizadores se llevaron a cabo ensayos de tiempo de vida con cada uno de ellos durante 26 días. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 5.16.

Tanto el catalizador PtCECl-1,0 como el PtCMCl-1,0 mostraron alta estabilidad a lo largo del tiempo en operación, manteniendo una elevada conversión de diclorometano (~60% y ~70%, respectivamente). Sin embargo, el catalizador PtCCCl-1,0 sufrió una desactivación significativa, pasando de un 90% a un 50% de conversión de DCM tras 26 días en operación.

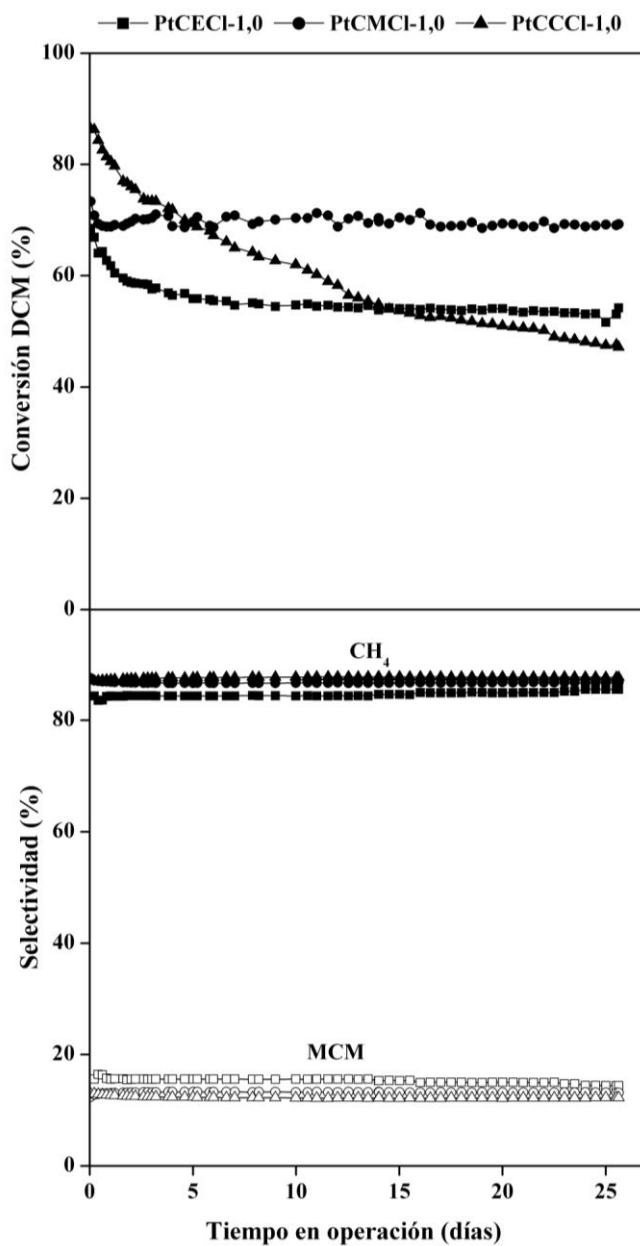


Figura 5.15. Evolución de la conversión de DCM y de la selectividad a productos con el tiempo en operación

La selectividad no sufrió variaciones durante el tiempo de reacción en ninguno de los tres casos, manteniéndose en torno al 85% la correspondiente al producto principal, metano.

Se estudiaron algunas propiedades físico-químicas de los catalizadores con el fin de profundizar en el conocimiento de las causas que provocan las diferencias en su comportamiento. Los resultados se resumen en la Tabla 5.5.

El análisis del contenido metálico por ICP-MS arrojó valores muy próximos en los tres catalizadores y no parece que las pequeñas diferencias puedan explicar la distinta actividad de los mismos.

Tabla 5.5. Caracterización de los catalizadores preparados con distintos carbones activos antes (F) y después de usados (U) en la reacción

Catalizador	Contenido Metal (%)	S_{BET} (m²/g)	Volumen Poro (cm³/g)	D (%)
PtCECl-1,0 F	0,85	1191	0,52	36
PtCMCl-1,0 F	0,92	783	0,32	38
PtCCCl-1,0 F	1,07	1241	0,53	31
PtCECl-1,0 U	0,83	1201	0,53	92
PtCMCl-1,0 U	0,91	804	0,32	31
PtCCCl-1,0 U	1,02	1226	0,53	11

Todos los catalizadores mostraron una elevada área superficial BET, aunque menor en el caso del catalizador preparado con el carbón activo de Merck. No se observaron diferencias en la estructura porosa de los catalizadores antes y después de usados. Esto, en el

caso del PtCCCl-1,0 que sufrió una importante desactivación, indica que ésta no parece atribuible a la deposición de coque, ya que en tal caso se produciría una disminución del área BET.

Los resultados de quimisorción de CO no revelaron diferencias sustanciales en la dispersión de la fase metálica sobre los carbones activos de Erkimia y de Merck utilizados como soporte, lo que conlleva que no haya diferencias en el diámetro de las partículas de Pt. Sin embargo, sí se observó una dispersión ligeramente menor en el catalizador PtCCCl-1,0, lo que indica un mayor tamaño de partícula de Pt, que podría estar relacionado con la desactivación que sufre este catalizador.

Estas diferencias encontradas en la dispersión de Pt en los tres catalizadores pueden estar relacionadas con la interacción de la fase activa y el soporte durante la preparación de los catalizadores, y por lo tanto, con las características de los carbones utilizados. Con el fin de determinar las diferencias más importantes entre ellos, se analizaron los grupos oxigenados superficiales de los tres carbones mediante Desorción a Temperatura Programada (TPD) en atmósfera de N₂. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Cantidades de CO y CO₂ desorbidas durante los análisis por TPD

CARBÓN ACTIVO	μmol_{CO}/g_{carbón}	μmol_{CO2}/g_{carbón}	Relación molar CO/CO₂
CE	433	44	9,8
CM	360	23	15,7
CC	357	137	2,6

CE: Carbón de Erkimia; CM: Carbón de Merck; CC: Carbón de Chemviron

La cantidad de grupos desorbidos como CO₂ en el carbón de Chemviron (CC), atribuidos a la descomposición de grupos ácidos de acuerdo con la bibliografía (Figueiredo 1999), fue considerablemente mayor que en los otros carbones (Tabla 5.6). Por otro lado, el valor de la relación molar CO/CO₂, que proporciona una idea de la acidez superficial de los carbones activos, revela un carácter sensiblemente más ácido en el caso del CC, seguido del CE y del CM. La deconvolución de las curvas de TPD (Tabla 5.7) confirmó esta tendencia de la acidez de los carbones.

Tabla 5.7. Datos de la deconvolución de las curvas de TPD

CARBÓN ACTIVO	Grupos CO (μmol/g)				Grupos CO ₂ (μmol/g)		
	Anh. Carbox.	Fenoles	Carbonilos	Quinonas	Ác. Carbox.	Lactonas	Anh. Carbox.
CE	-	249	184	-	30	14	-
CM	120	84	94	59	6	12	5
CC	-	28	134	195	83	54	-

CE: Carbón de Erkimia; CM: Carbón de Merck; CC: Carbón de Chemviron

Estos resultados sugieren que una mayor acidez superficial del carbón conduce a una menor dispersión del Pt en el catalizador que, como se ha apuntado anteriormente, podría estar relacionada con la desactivación del catalizador. Sin embargo, sería necesario un estudio en mayor profundidad de las características del carbón activo y su interacción con la fase activa para concluir qué propiedades del carbón son las óptimas para el proceso.

La desactivación sufrida por el catalizador PtCCCI-1,0 durante la HDC parece ser debida a la pérdida de Pt accesible. Como puede verse en la Tabla 5.5, este catalizador presentó un descenso

importante de la dispersión de Pt tras 26 días en operación (de 31% a 11%), mientras que en el catalizador PtCMCl-1,0 esta disminución fue menos acusada (de 38% a 31%). En el caso del preparado con carbón de Erkimia, como ya se ha visto anteriormente, la dispersión aumentó de forma considerable durante la HDC.

Las diferencias entre los carbones activos utilizados en la preparación de los catalizadores pueden dar lugar a variaciones en la interacción de la fase activa con el soporte, lo que podría modificar la distribución relativa de especies de Pt presentes en la superficie. Los resultados del análisis de los XPS de los catalizadores vírgenes (F), reducidos (R) y usados (U) en la hidrodechloración de DCM tras 26 días se resumen en la Tabla 5.8. La deconvolución de la región correspondiente al Pt 4f de los mismos se muestra en las Figuras 5.16 a 5.18.

Tabla 5.8. Resultados de XPS de los catalizadores preparados con distintos carbones activos vírgenes (F), reducidos (R) y usados (U)

Catalizador	% Pt _{at}	% Pt ⁰	% Pt ⁿ⁺	Pt ⁰ /Pt ⁿ⁺	% Cl _{at}	% Cl _{inorg}	% Cl _{org}
PtCECl-1,0 F	0,06	52,1	47,9	1,1	0,43	37,6	62,4
PtCECl-1,0 R	0,06	73,3	26,7	2,8	0,13	17,0	83,0
PtCECl-1,0 U	0,04	69,4	30,6	2,3	0,14	18,5	81,5
PtCMCl-1,0 F	0,10	58,4	41,6	1,4	0,66	21,9	78,1
PtCMCl-1,0 R	0,07	82,7	17,3	4,8	0,23	21,5	78,5
PtCMCl-1,0 U	0,04	80,2	19,8	4,1	0,33	27,7	72,3
PtCCCl-10 F	0,06	62,0	38,0	1,6	0,53	48,7	51,3
PtCCCl-1,0 R	0,05	79,7	20,3	3,9	0,33	22,7	77,3
PtCCCl-1,0 U	0,05	68,9	31,1	2,2	0,32	15,6	84,4

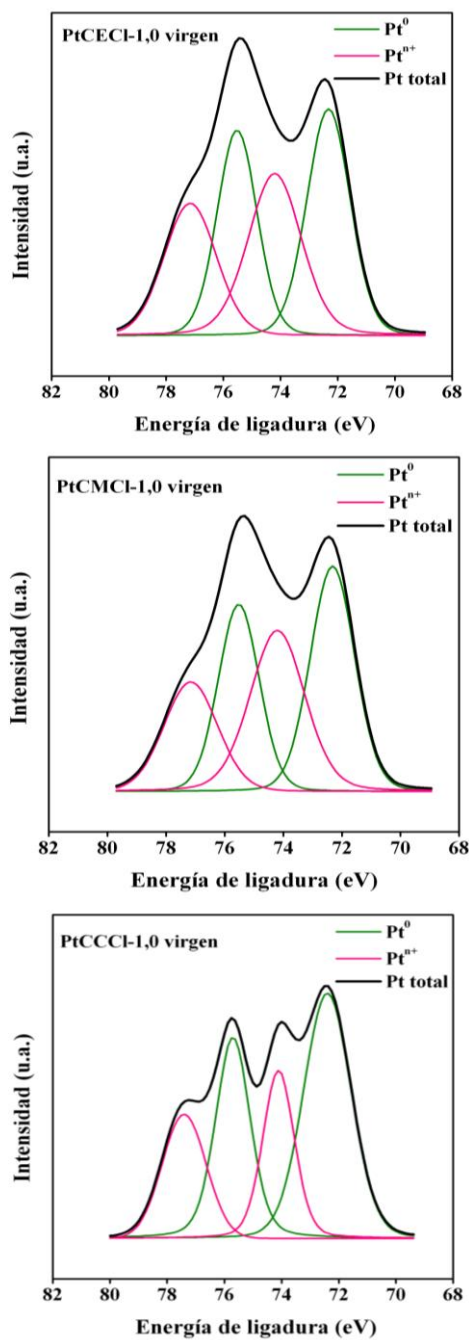


Figura 5.16. Espectros XPS de los catalizadores vírgenes preparados con distintos carbones activos

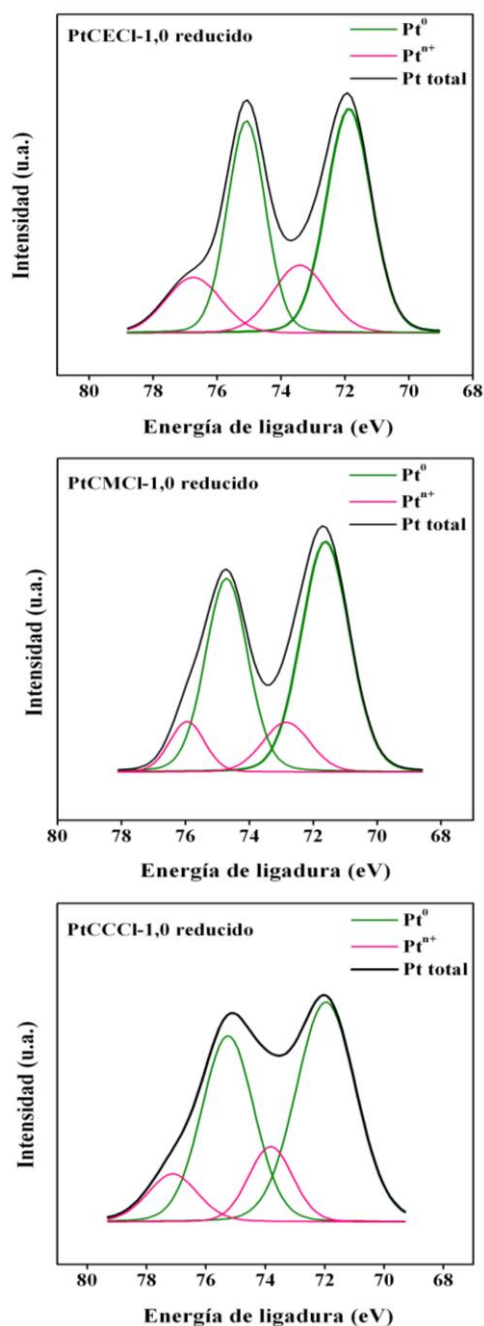


Figura 5.17. Espectros XPS de los catalizadores preparados con distintos carbones activos reducidos

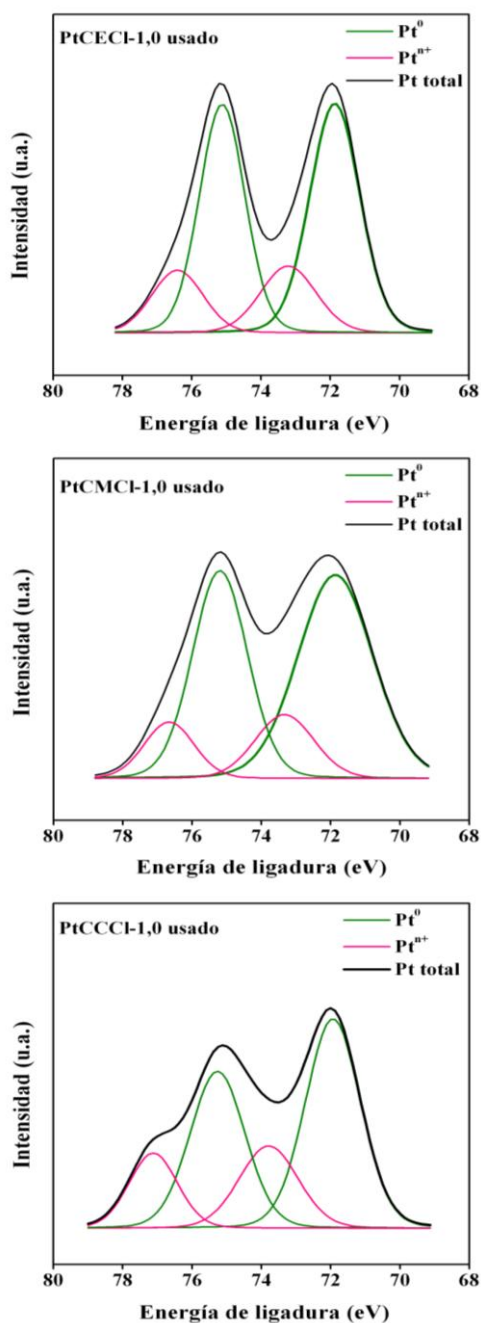


Figura 5.18. Espectros XPS de los catalizadores preparados con distintos carbones activos usados tras 26 días en operación

Como puede verse, el porcentaje de Pt atómico superficial en todos los catalizadores fue similar. El platino está presente como dos especies, platino metálico (Pt^0) y platino electro-deficiente (Pt^{n+}). Se observó que en los tres catalizadores existe una mayor proporción de especie cero-valente, que aumentó tras la etapa de reducción. Según los resultados detallados en el capítulo anterior, la formación de productos de más de un átomo de carbono parece requerir de la reacción de dos radicales clorados adsorbidos sobre especies electro-deficientes próximas. Estos catalizadores, con una elevada proporción de platino cero-valente llevaron a la formación de tan solo productos de un átomo de carbono (CH_4 y MCM), lo que resulta coherente con la hipótesis anterior.

Los catalizadores que no sufrieron pérdida de actividad con el tiempo en operación, PtCECl-1,0 y PtCMCl-1,0, no presentaron diferencias significativas en la relación $\text{Pt}^0/\text{Pt}^{n+}$ antes y después de usados. Sin embargo, en el caso del catalizador PtCCCl-1,0, dicha relación disminuyó de forma importante, lo que podría deberse al envenenamiento de los centros activos de Pt^0 con DCM, intermedios y/o productos de reacción. De hecho, el análisis de los espectros de XPS de Cl_{2p} (Tabla 5.6) mostró un aumento de la proporción relativa de cloruros orgánicos en el catalizador usado, que no se apreció en los otros dos, que mantuvieron su actividad durante los ensayos de tiempo de vida. En ellos, la disminución de la relación $\text{Pt}^0/\text{Pt}^{n+}$ fue mucho menos importante.

Las diferencias encontradas en el comportamiento de los catalizadores durante la HDC de DCM parecen estar relacionadas con

la distinta interacción de la fase activa con el soporte, lo que pone de manifiesto la importancia de la elección de un soporte adecuado para el proceso.

En base a los resultados obtenidos, se seleccionó el carbón activo de Erkimia como el soporte adecuado para realizar el estudio en profundidad del efecto de las condiciones de operación en la HDC de DCM.

5.3. ANÁLISIS DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

Las condiciones de operación investigadas y los intervalos estudiados para cada una fueron:

- Tiempo espacial (τ) entre 0,03 y 1,73 kg.h.mol⁻¹
- Relación molar H₂/DCM entre 25 y 200
- Concentración inicial de DCM entre 1000 y 3500 ppmv
- Temperatura de reacción entre 150 y 250 °C.

El análisis de estas condiciones de operación se realizó con el catalizador soportado sobre el carbón activo de Erkimia, de probada actividad y estabilidad, con un 1% de Pt y reducido a 250 °C.

5.3.1. Tiempo espacial

Para llevar a cabo este estudio se fijaron las restantes condiciones de operación en los valores utilizados en ensayos anteriores (1000 ppmv de DCM inicial y una relación molar H₂/DCM

de 100) y se cubrió un intervalo de temperatura entre 150 y 350 °C. Los resultados se muestran en la Figura 5.19.

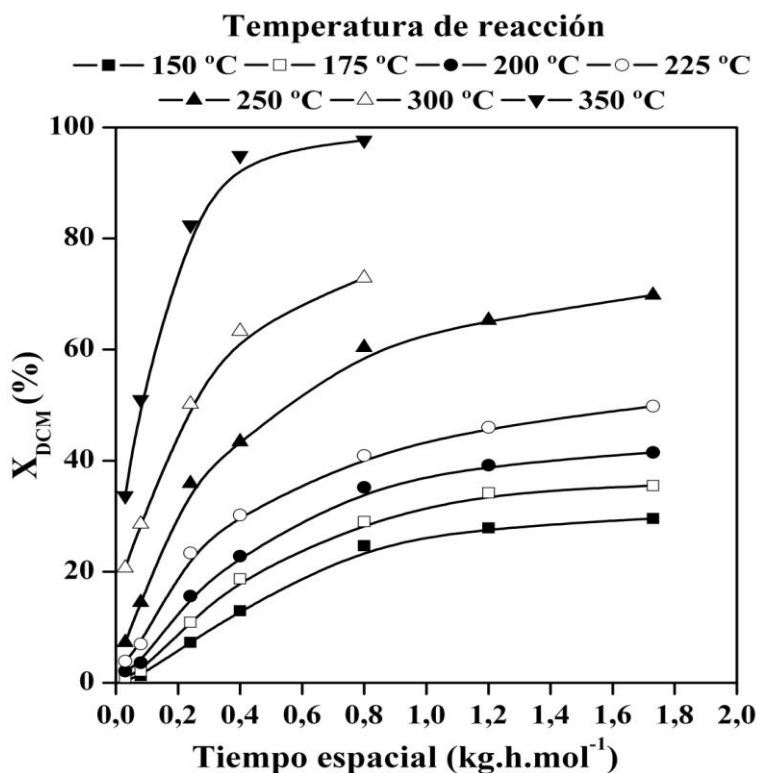


Figura 5.19. Conversión de DCM vs. Tiempo espacial a diferentes temperaturas de reacción

Como se puede observar, la conversión de DCM aumentó considerablemente hasta valores de tiempo espacial en torno a 1 kg.h.mol^{-1} , a partir del cual el aumento en la conversión fue sensiblemente menos acusado.

La selectividad hacia CH_4 , y consecuentemente la correspondiente a MCM, permanecieron prácticamente invariables en todo el intervalo de τ estudiado.

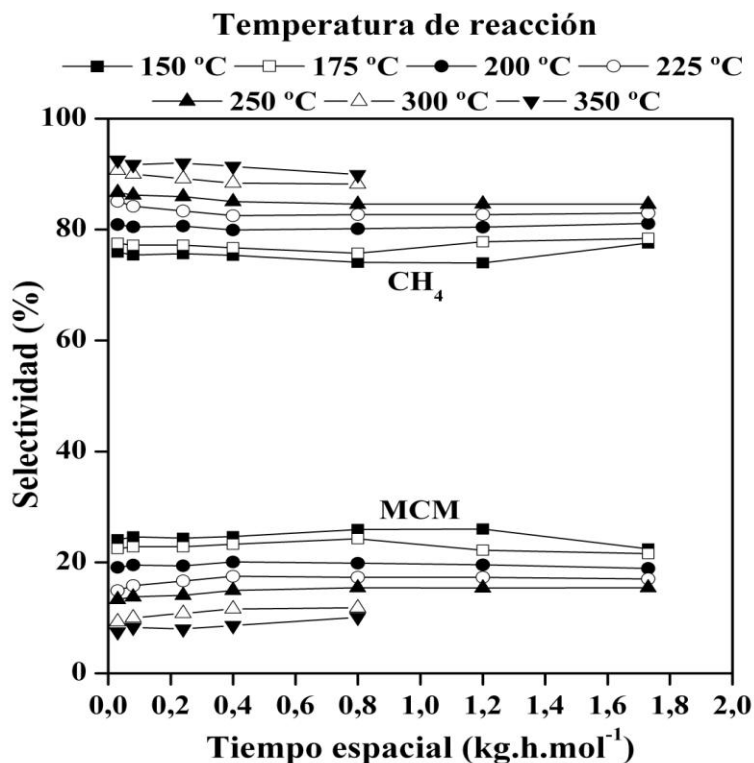


Figura 5.20. Evolución de la selectividad a productos con el tiempo espacial a distintas temperaturas de reacción

En todos los casos se obtuvo una selectividad elevada a metano, siempre por encima del 75% y aumentando con la temperatura. Tanto el MCM como el CH₄ presentaron valores finitos de selectividad extrapolada a $\tau = 0$, lo que indica que se trata de productos primarios de reacción.

5.3.2. Relación molar H₂/DCM

La relación molar H₂/DCM es una variable importante a tener en cuenta en la hidrodechloración catalítica, ya que influye tanto en la conversión como en la selectividad a productos de reacción (Lopez et al. 2006). Su incidencia sobre la economía del proceso requeriría un estudio riguroso que considerase la composición de la corriente gaseosa de partida, la del efluente y, con dicha información, la posible recuperación del H₂ excedente.

El estudio de la influencia de esta variable se realizó a un tiempo espacial de 1,73 kg.h.mol⁻¹ y una temperatura de reacción de 250 °C. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.21.

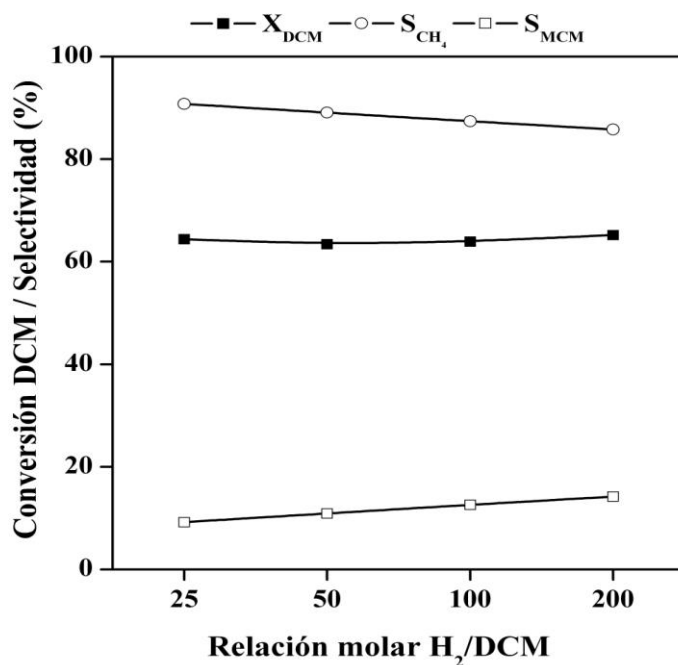


Figura 5.21. Efecto de la relación molar H₂/DCM en la conversión de DCM y en la selectividad a productos de reacción

El aumento de la relación molar H_2/DCM , dentro del intervalo estudiado, no afectó prácticamente a la conversión de diclorometano, pero sí parece disminuir ligeramente la selectividad a CH_4 .

5.3.3. Concentración inicial de DCM

La posibilidad de aplicación de la técnica de hidrodecloración catalítica al tratamiento de efluentes gaseosos industriales contaminados con diclorometano depende, en gran medida, de la efectividad de la misma en un amplio intervalo de concentraciones de este contaminante, ya que esta concentración puede variar en las corrientes residuales de forma significativa. Por esta razón se investigó el proceso para un intervalo de concentraciones de DCM entre 1000 y 3500 ppmv. Los resultados se muestran en la Figura 5.22.

Por encima de 2000 ppmv se apreció un ligero incremento de la conversión de diclorometano, aunque parece un efecto de escasa consideración. Por su parte, el aumento de la concentración de diclorometano inicial parece afectar en cierta medida a la selectividad, favoreciendo ligeramente la formación de monoclorometano, en detrimento de metano.

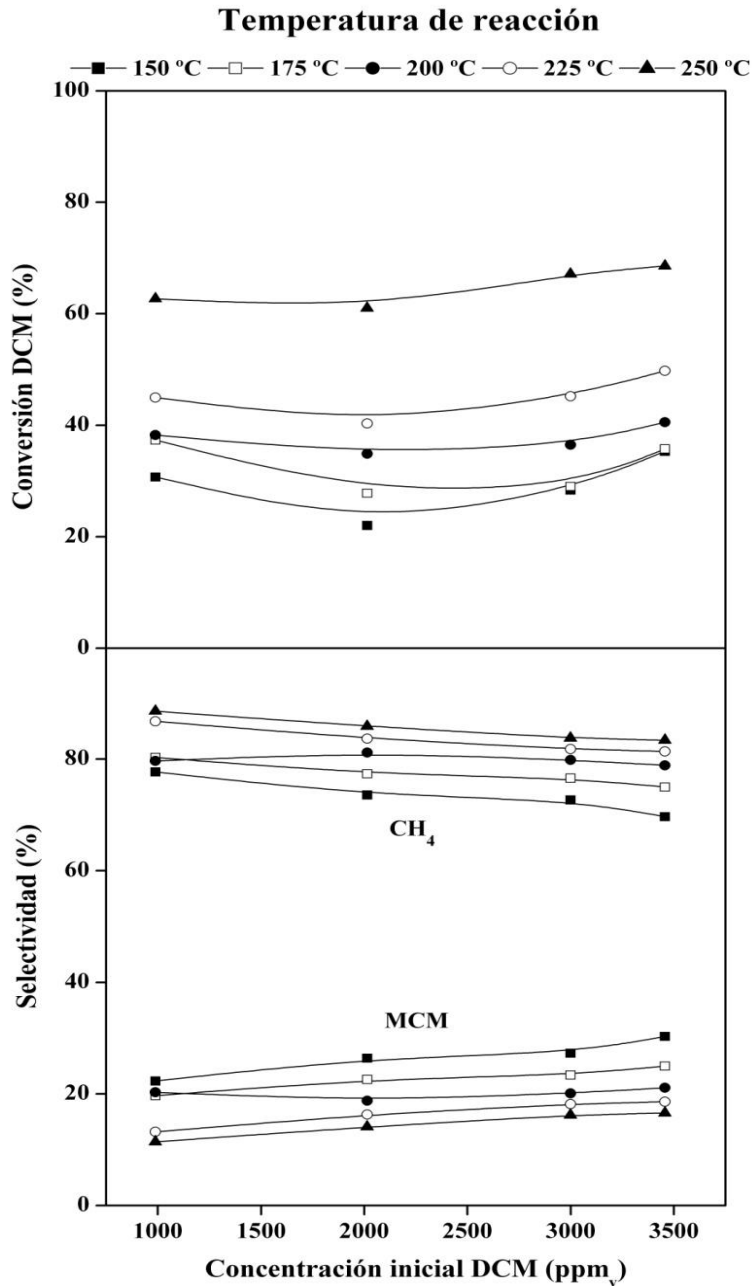


Figura 5.22. Efecto de la concentración inicial de DCM en la conversión y selectividad a diferentes temperaturas de reacción

5.3.4. Temperatura de reacción

Como se ha visto a lo largo de la presente Tesis, la temperatura de reacción constituye una de las variables más importantes del proceso, tanto para la conversión de las especies organocloradas, como para la selectividad a productos de reacción. Por otro lado, es esencial llegar a un compromiso entre la eficacia y el coste del proceso, teniendo en cuenta, así mismo, las posibles alteraciones que puede sufrir el catalizador al aumentar la severidad de las condiciones de trabajo. En cuanto al efecto sobre los costes energéticos, cabe considerar la recuperación de calor de la corriente de salida del reactor para calentar la alimentación, por lo que la operación a mayor temperatura representaría un inconveniente menor.

La influencia de la temperatura de reacción se ha ido estudiando a lo largo de los apartados anteriores, por lo que en éste se presenta un resumen de los resultados obtenidos. En todos los ensayos realizados se ha observado que tanto la conversión de diclorometano como la selectividad al producto de hidrodecloración completa, CH_4 , aumentaron con la temperatura de reacción. Los resultados obtenidos a un tiempo espacial de $0,8 \text{ kg.h.mol}^{-1}$ se representan en la Figura 5.23, a modo de ejemplo.

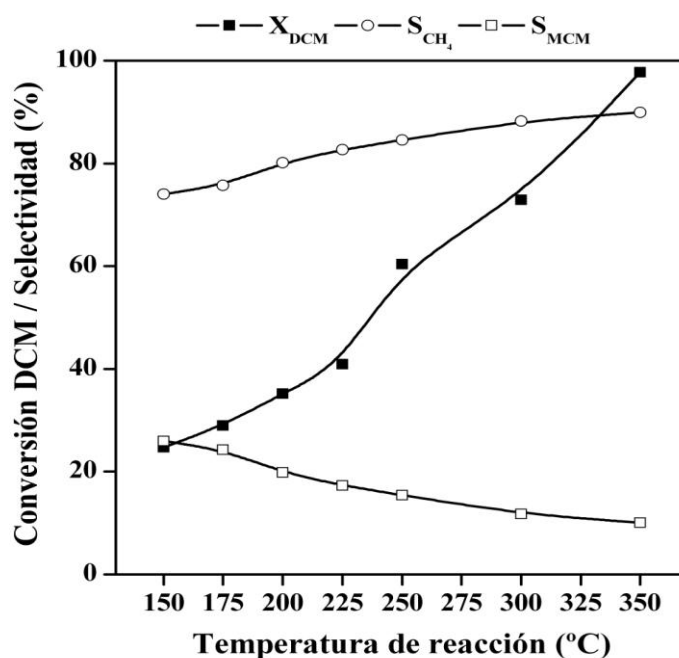


Figura 5.23. Efecto de la temperatura de reacción en la conversión de DCM y en la selectividad a productos

La conversión de diclorometano aumentó de forma drástica con la temperatura entre 150 a 350 °C, alcanzando prácticamente conversión total a 350 °C. En cuanto a la distribución de productos, el metano fue, con mucho, mayoritario en todos los casos y la selectividad al mismo aumentó con la temperatura, llegando a superar el 90%.

Al cuantificar los productos de reacción obtenidos y relacionarlos con la eliminación de diclorometano en la corriente de partida, se observó que a las temperaturas de reacción más elevadas (300 y 350 °C) había un cierto desfase en el balance de carbono de hasta un 15%. Este hecho fue ya puesto de manifiesto en anteriores trabajos de hidrodechloración de diclorometano con catalizadores de

Pd/C (de Pedro 2007), observándose una contribución de la quimisorción a la eliminación de contaminante de la corriente tratada, que resultó más importante a mayores temperaturas de reacción. Aunque en este caso se trata de un catalizador diferente, el desfase encontrado en el balance de carbono podría deberse al mismo motivo.

5.4. ESTUDIO CINÉTICO

5.4.1. Etapas físicas

En primer término, se realizó un estudio de las etapas físicas del proceso para establecer las condiciones en las que el proceso transcurre sin limitaciones difusionales.

En esta sección se presenta el análisis, tanto de la velocidad de difusión del DCM desde la fase gaseosa a la superficie externa del catalizador (difusión externa) como en el interior de los poros del mismo (difusión interna).

Difusión externa

El mecanismo de transferencia de materia depende de la dinámica del sistema en el que se lleva a cabo. Una menor velocidad del fluido supone mayor probabilidad de que la velocidad del proceso esté gobernada por la difusión externa. Por lo tanto, es esta la variable a considerar en este sentido.

Se realizaron una serie de ensayos variando la velocidad de paso del gas a la entrada al reactor entre 0,012 y 0,033 m/s, con un tiempo espacial de 0,8 kg.h.mol⁻¹ y a una temperatura de reacción de

250 °C, empleando una relación molar H₂/DCM de 100 y 1000 ppmv de DCM en la alimentación.

La Tabla 5.9 muestra los resultados de conversión de diclorometano y selectividad a los productos de reacción obtenidos para cada una de las velocidades de paso de gas a través del lecho catalítico. En ella puede verse, que para una velocidad del gas por encima de 0,018 m/s la conversión de diclorometano no varió prácticamente, manteniéndose la conversión en torno al 60 %. La selectividad no parece afectada por la velocidad del gas. Por lo tanto, en las condiciones de trabajo empleadas, con una velocidad del gas sensiblemente por encima del valor antes señalado, puede decirse que la velocidad del proceso no está controlada por la difusión externa.

Tabla 5.9. Resultados de conversión y selectividad a productos de reacción a distintas velocidades de gas

Velocidad del gas (m/s)	X_{DCM} (%)	Selectividad (%)	
		CH₄	MCM
0,012	54,6	87,7	12,3
0,018	60,8	87,1	12,9
0,024	60,4	87,0	13,0
0,033	61,1	87,9	12,1

Difusión interna

Los catalizadores de Pt soportado sobre carbón activo presentan una elevada área superficial, aunque su superficie externa (no microporosa) es sensiblemente menor, por lo que cabe suponer que gran parte del proceso de HDC transcurre en la superficie correspondiente a la porosidad interna de la partícula.

Se realizaron experimentos con distintos tamaños de partícula entre 0,15 y 0,71 mm, en las mismas condiciones indicadas para el estudio de la difusión externa y con una velocidad del gas a la entrada del reactor de 0,024 m/s (correspondiente a un caudal volumétrico de 100 cm³/min, c.n.), que asegura la ausencia de limitaciones debidas a la difusión externa.

En la Tabla 5.10 se muestran los resultados de conversión de diclorometano y selectividad a los productos de reacción para cada intervalo de tamaño de partícula. No se observaron diferencias significativas en la conversión de diclorometano al variar el tamaño de partícula del catalizador PtCECl-1,0 en el intervalo considerado. Así mismo, la modificación de esta variable no afectó a la selectividad a los productos de reacción, obteniéndose en todos los casos una selectividad mayor a metano, cercana al 85%. En base a estos resultados, puede concluirse que en las condiciones de operación empleadas (tamaño de partícula de catalizador entre 0,15 y 0,71 mm), la difusión interna no constituye una etapa limitante en la hidrodecloración de diclorometano.

Tabla 5.10. Efecto del tamaño de partícula del catalizador en la conversión de DCM y selectividad a productos de reacción

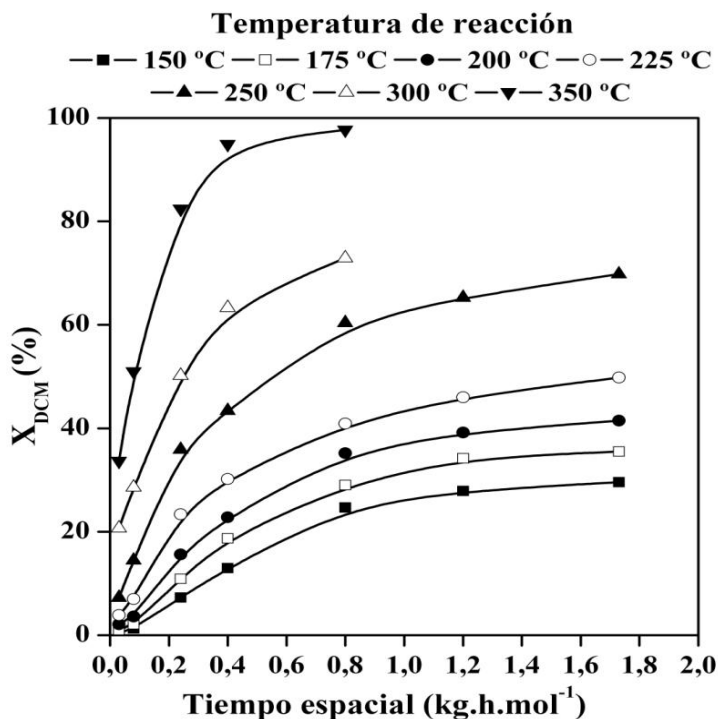
Tamaño de partícula (mm)	X_{DCM} (%)	Selectividad (%)	
		CH₄	MCM
0,15-0,25	53,2	84,6	15,4
0,25-0,32	52,1	84,8	15,2
0,32-0,40	56,3	85,0	15,0
0,40-0,50	52,7	85,3	14,7
0,50-0,71	53,6	84,9	15,1

5.4.2. Modelo cinético

La metodología empleada para realizar el estudio cinético de la hidrodechloración de diclorometano sobre PtCECl-1,0 fue similar a la descrita en el Capítulo 3. La Figura 5.24 muestra las curvas experimentales de conversión de DCM frente a tiempo espacial. Para facilitar la lectura de los correspondientes valores, estos se han recogido en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11. Conversión de DCM a distintos tiempos espaciales y temperaturas de reacción.

τ (kg.h.mol ⁻¹)	X_{DCM}						
	150 °C	175 °C	200 °C	225 °C	250 °C	300 °C	350 °C
0,03	0,004	0,010	0,021	0,039	0,073	0,207	0,337
0,08	0,013	0,021	0,036	0,070	0,145	0,286	0,510
0,24	0,073	0,109	0,156	0,234	0,359	0,502	0,824
0,4	0,130	0,187	0,228	0,302	0,461	0,633	0,949
0,8	0,247	0,290	0,352	0,409	0,604	0,729	0,977
1,2	0,279	0,342	0,392	0,460	0,653	--	--
1,73	0,296	0,355	0,415	0,498	0,698	--	--



Energía de activación aparente

La energía de activación aparente se obtuvo mediante la ecuación de Arrhenius a partir de los valores de velocidad inicial a distintas temperaturas, que se muestran en la Tabla 5.12.

Tabla 5.12. Velocidades iniciales de reacción para la HDC de DCM

T (°C)	$(-r_{\text{DCM}})_0$ (mol/kg.h)
150	0,13
175	0,33
200	0,7
225	1,3
250	2,43
300	6,9
350	11,23

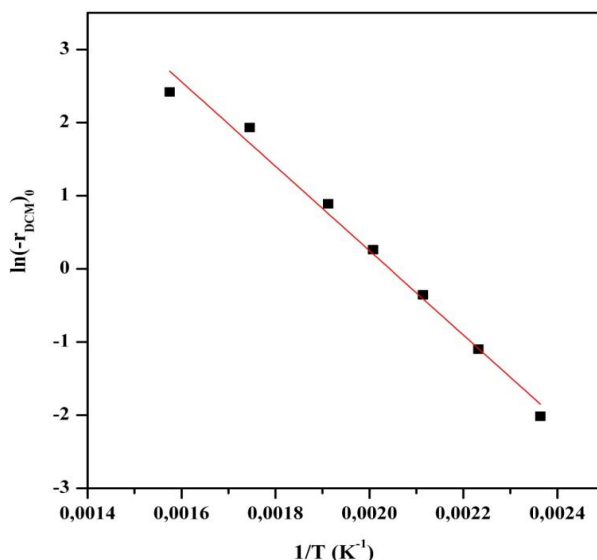


Figura 5.25. $\ln(-r_{\text{DCM}})_0$ vs. $1/T$

Para la energía de activación aparente se obtuvo un valor de 47,9 kJ/mol y para el factor preexponencial $1,32 \cdot 10^4$ mol/kg.h, con un coeficiente de correlación de 0,986. En la Figura 5.25 puede comprobarse la bondad del ajuste. El valor de E_a resultó muy próximo al obtenido en el Capítulo 3 para el catalizador de Pd/C (44 kJ/mol) y a los reportados en la bibliografía para otros catalizadores de Pd/C y Pd/Al₂O₃ (Lopez et al. 2003, de Pedro et al. 2010).

Modelo cinético de pseudo-primer orden

La Figura 5.26 presenta los ajustes de los datos experimentales de la Tabla 5.11 al modelo cinético de pseudo-primer orden. La Tabla 5.13 recoge los valores de los parámetros de los ajustes y el coeficiente de correlación, en cada caso. Como puede observarse, este modelo no describió aceptablemente la velocidad del proceso a temperaturas por debajo de unos 350 °C.

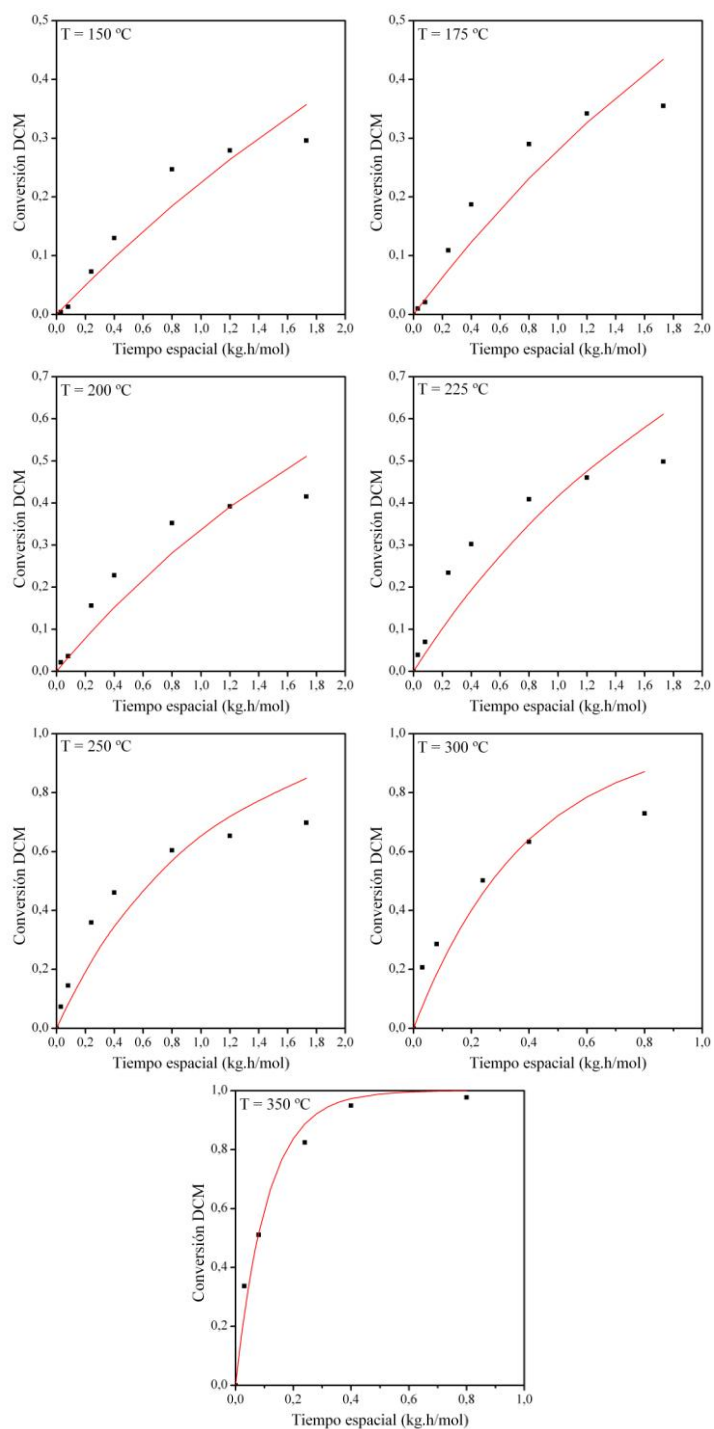


Figura 5.26. Ajuste de la ecuación cinética de pseudo-primer orden a los datos experimentales de la Tabla 5.11

Tabla 5.13. Ajustes de la ecuación de pseudo-primer orden a la HDC de DCM con el catalizador PtCECl-1,0

T (°C)	k' (L/kg.h)	r ²	$\Sigma\chi^2$
150	5676	0,963	0,059
175	7319	0,960	0,087
200	9180	0,955	0,111
225	12128	0,947	0,143
250	24249	0,962	0,172
300	56963	0,962	0,050
350	202100	0,995	0,015

Modelo de LHHW

La obtención de las ecuaciones cinéticas correspondientes a este modelo fue detallada en el Capítulo 3, por lo que en las siguientes secciones se recoge el ajuste de los datos experimentales a las mismas.

Modelo de LHHW con la adsorción de diclorometano como etapa controlante

Los ajustes obtenidos se representan en la Figura 5.27 y se resumen en la Tabla 5.14:

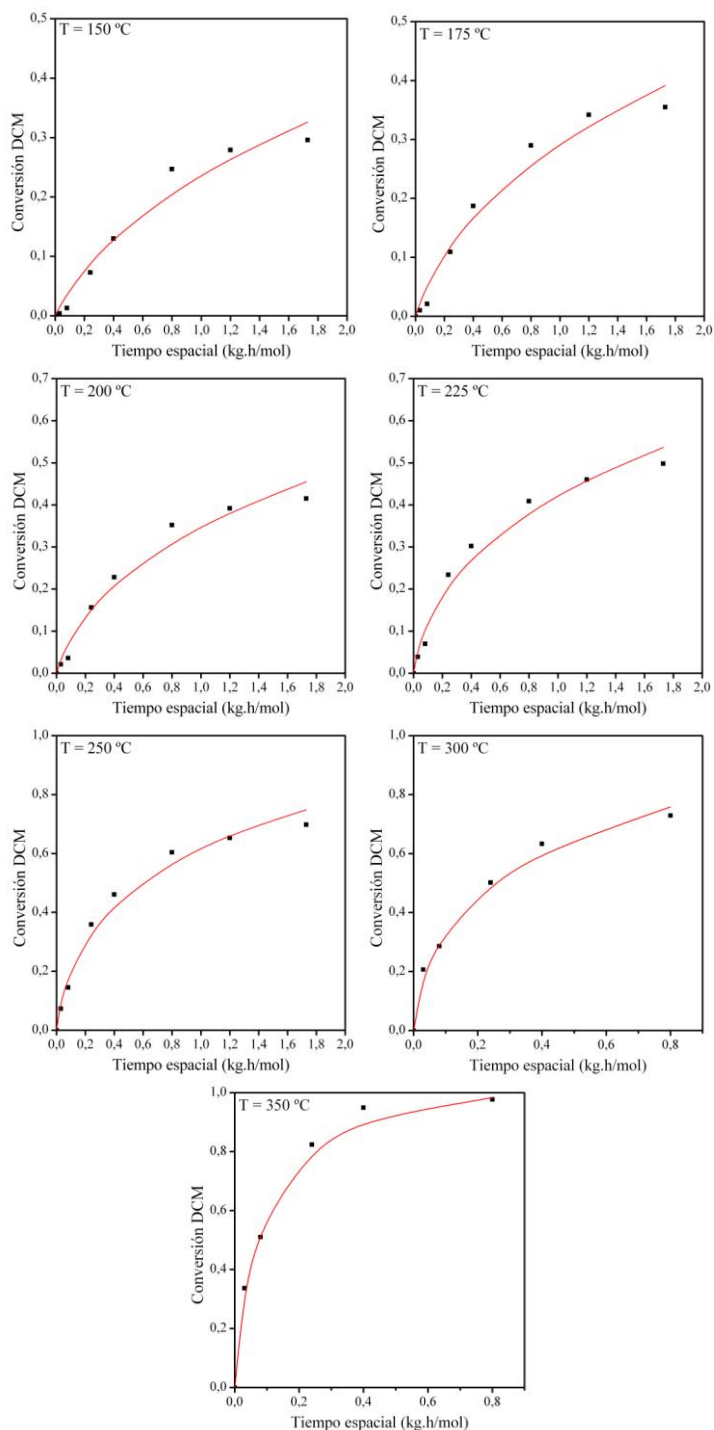


Figura 5.27. Ajuste del modelo de LHHW con la adsorción de DCM como etapa controlante a los datos experimentales de la Tabla 5.11

Tabla 5.14. Ajustes del modelo de LHHW con la adsorción de DCM como etapa controlante a la HDC de DCM con el catalizador PtCECl-1,0

T (°C)	k_A (L/kg.h)	K_s (L/mol)	r^2	$\Sigma\chi^2$
150	11500	$1,62 \cdot 10^5$	0,986	0,0036
175	18274	$1,96 \cdot 10^5$	0,989	0,0042
200	28564	$2,36 \cdot 10^5$	0,990	0,0050
225	62698	$3,93 \cdot 10^5$	0,993	0,0054
250	119156	$2,78 \cdot 10^5$	0,995	0,0077
300	592090	$6,72 \cdot 10^5$	0,998	0,0022
350	622172	$1,31 \cdot 10^5$	0,999	0,0032

En las condiciones de operación, el ajuste del modelo a los datos experimentales resultó satisfactorio, obteniéndose en todos los casos valores de r^2 cercanos a 1. Este coeficiente de correlación aumentó al incrementarse la temperatura, indicando que la bondad del ajuste mejora con ésta.

Los valores de las constantes resultaron coherentes y con sentido físico, lo que permite la descripción del sistema mediante el mecanismo de reacción propuesto. La constante k_{ads} , que engloba la constante cinética del proceso, aumentó con la temperatura de reacción. Sin embargo, la constante K_s , no manifiesta una tendencia clara en este sentido, posiblemente debido a que engloba las diferentes constantes de equilibrio de las etapas del mecanismo considerado y su relación con la temperatura puede ser compleja.

Modelo de LHHW con la reacción química de diclorometano como etapa controlante

Los ajustes de los datos experimentales a este modelo se presentan en la Figura 5.28 y la Tabla 5.15 resume el resultado de los mismos.

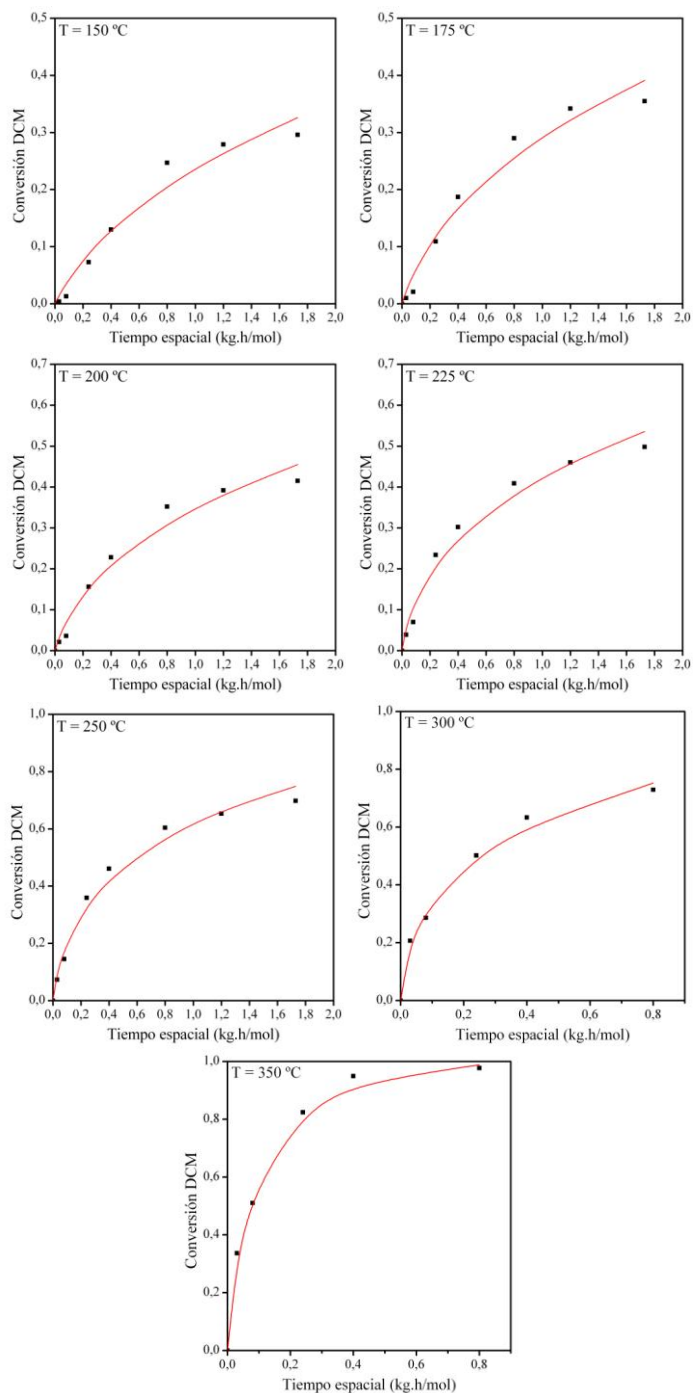


Figura 5.28. Ajuste del modelo de LHHW con la reacción química de DCM como etapa controlante a los datos experimentales de la Tabla 5.11

Tabla 5.15. Ajustes del modelo de LHHW con la reacción química de DCM como etapa controlante a la HDC de DCM con el catalizador PtCECl-1,0

T (°C)	k_q (L/kg.h)	K_{Ads} (L/mol)	K_D' (L/mol)	r^2	$\Sigma\chi^2$
150	5471	-11610	65208	0,986	0,0036
175	7752	-12851	70480	0,989	0,0042
200	10849	-13915	76422	0,990	0,0050
225	12146	-18090	58969	0,993	0,0054
250	14231	-19554	13535	0,995	0,0077
300	21898	-21917	4619	0,998	0,0023
350	37973	-20243	-14008	0,999	0,0024

La concordancia entre los valores experimentales y los calculados fue, por lo general, buena, en especial a altas temperaturas de reacción. Sin embargo, los valores de las constantes carecen de sentido físico, ya que algunos de ellos fueron negativos. Por lo tanto, se puede concluir que este modelo no sirve para describir la velocidad del proceso.

Modelo de LHHW con la desorción de los productos de reacción como etapa controlante

Los resultados del ajuste y los valores de los parámetros se muestran en la Figura 5.29 y en la Tabla 5.16, respectivamente:

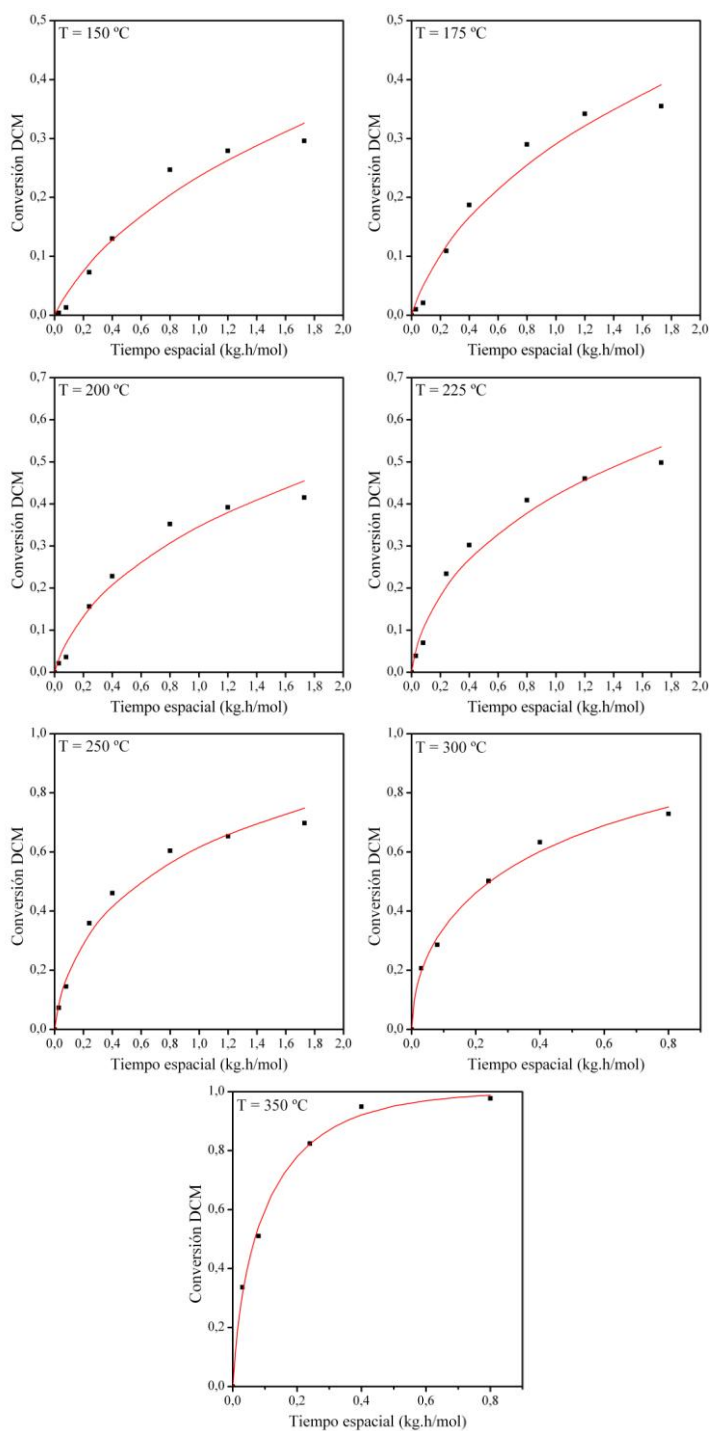


Figura 5.29. Ajuste del modelo de LHHW con la desorción de productos como etapa controlante a los datos experimentales de la Tabla 5.11

Tabla 5.16. Ajustes del modelo de LHHW con la desorción de productos como etapa controlante a la HDC de DCM con el catalizador PtCECl-1,0

T (°C)	k_d (L/kg.h)	K_z (L/mol)	r²	Σχ²
150	1389	-19535	0,986	0,0036
175	1862	-19963	0,989	0,0042
200	2438	-20364	0,990	0,0050
225	3326	-21088	0,993	0,0054
250	8822	-20592	0,995	0,0077
300	18125	-21970	0,998	0,0023
350	102530	-16898	0,999	0,002

Como ocurría en el caso anterior, se obtuvieron valores de las constantes negativos, lo que descarta este modelo para describir la velocidad del proceso.

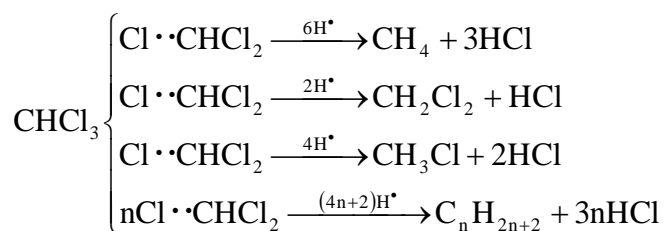
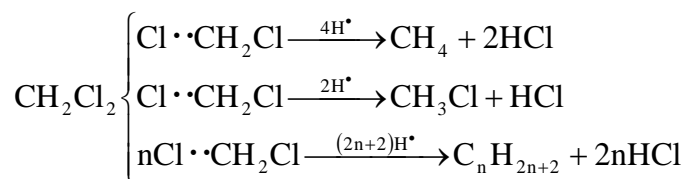
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este trabajo se han extraído las siguientes conclusiones:

- La hidrodecloración catalítica constituye una técnica efectiva para el tratamiento de efluentes gaseosos contaminados con compuestos organoclorados. Los catalizadores de Pd/C mostraron una alta actividad para la hidrodecloración de los clorometanos estudiados (MCM, DCM y TCM), además de resultar muy selectivos a productos no clorados. El CH₄ fue el único producto de reacción en la HDC de MCM, mientras que en la de DCM y TCM se formaron más productos de reacción.
- Tanto el tiempo espacial como la temperatura de reacción ejercieron un efecto importante en la conversión de los tres clorometanos. La selectividad a productos de reacción apenas varió con el tiempo espacial, mientras que un aumento de la temperatura favoreció la formación de compuestos de más de un átomo de carbono, en detrimento de CH₄ y productos clorados.
- La reactividad de los clorometanos aumentó con el número de átomos de cloro de la molécula (CHCl₃>CH₂Cl₂>CH₃Cl). Este aumento del contenido en cloro favoreció la formación de hidrocarburos de más de un átomo de carbono, obteniéndose hasta butano en la HDC de TCM.

- La evolución del rendimiento y la selectividad con el tiempo espacial indicó que todos los compuestos identificados son productos primarios de reacción, formados a partir de radicales clorados adsorbidos derivados del compuesto de partida. Se propuso el siguiente esquema de reacción para la HDC de DCM y de TCM:



- El catalizador de Pd/C sufrió una importante pérdida de actividad con el tiempo en operación, más acusada en la HDC de DCM. Los resultados obtenidos permitieron relacionar esta desactivación con la disminución del área metálica y de la proporción relativa de Pd^{n+} , debida al envenenamiento por especies organocloradas.
- El uso de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ como precursor de Pd, en lugar de PdCl_2 , llevó a una disminución de la actividad del catalizador, debido a una menor dispersión del Pd y una proporción relativa de Pd electro-deficiente más baja.

- Se ha estudiado la cinética de desaparición de los tres clorometanos ensayados. A partir del método de velocidades iniciales se obtuvieron valores de energía de activación de 23,6, 44,1 y 41,3 kJ/mol para la HDC de MCM, DCM y TCM, respectivamente. La desaparición de TCM se ajustó bien a un modelo sencillo de pseudo-primer orden. El modelo de LHHW con la etapa adsorción de clorometano como controlante permitió describir la desaparición de los tres clorometanos.
- Los catalizadores preparados a base de Pd, Pt, Rh y Ru sobre carbón activo mostraron actividad en la HDC de DCM, con una selectividad a compuestos no clorados muy alta en todos los casos. Con el catalizador de Pt sólo se obtuvieron CH₄ y MCM como productos de reacción, mientras que el resto de catalizadores dieron lugar a una mayor diversidad de compuestos, con hidrocarburos de hasta cuatro átomos de carbono en los casos de los catalizadores de Rh y Ru.
- Tanto el catalizador de Pd como el de Ru sufrieron una importante desactivación, más acusada en el caso de este último, mientras que el de Rh mostró una desactivación menos pronunciada. En los casos del Pd y el Rh, la pérdida de actividad está relacionada con el envenenamiento selectivo de los centros activos de metal electro-deficiente por compuestos organoclorados. La desactivación que sufrió el catalizador de Ru parece debida principalmente a la sinterización del metal durante la reacción.

- El catalizador de Pt soportado sobre carbón activo mostró una alta resistencia a la desactivación, manteniendo su actividad inalterada al cabo de 26 días en operación en la HDC de DCM. Este catalizador tampoco perdió actividad tras 165 horas en la HDC de TCM. Esta alta estabilidad puede ser atribuida a la re-dispersión que experimenta el Pt durante la reacción y a la alta proporción Pt^0/Pt^{n+} , ya que el Pt^0 parece más resistente al envenenamiento por adsorción de especies organocloradas.
- Las condiciones de preparación del catalizador de Pt influyeron significativamente en su actividad en la HDC de DCM. El efecto de la temperatura de reducción a la que se sometió el catalizador y el contenido en Pt, permitió confirmar que una mayor proporción relativa de la especie Pt^0 favorece la actividad del mismo. El carbón activo utilizado como soporte afectó de manera importante a la estabilidad del catalizador de Pt/C.
- La conversión de DCM aumentó con la temperatura de reacción y el tiempo espacial en la HDC de DCM con catalizadores de Pt. La relación molar H_2/DCM y la concentración inicial de DCM no afectaron a la conversión de DCM.
- La selectividad a productos de reacción no varió con el tiempo espacial. Un aumento de la relación H_2/DCM y de la concentración inicial de DCM disminuyeron ligeramente la

selectividad a CH_4 , la cual aumentó con la temperatura de reacción.

- La HDC de DCM con Pt/C, en las condiciones estudiadas, procede en régimen de control químico. Un modelo cinético de tipo LHHW con la adsorción de DCM como etapa controlante describió bien la desaparición de DCM. Se obtuvo un valor de energía de activación de 47,9 kJ/mol a partir del método de velocidades iniciales.

**RECOMENDACIONES
PARA FUTURAS LÍNEAS
DE TRABAJO**

RECOMENDACIONES PARA FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO

La experiencia recogida en el desarrollo de la presente Tesis permite sugerir las siguientes líneas futuras de trabajo:

- ✓ La gran estabilidad mostrada por los catalizadores de Pt y la alta actividad de los de Pd en la HDC de clorometanos, sugieren que el empleo de catalizadores bimetálicos podría constituir una solución interesante para mejorar los resultados obtenidos hasta la fecha.
- ✓ Con el fin de determinar la aplicabilidad de esta técnica a corrientes gaseosas más complejas, convendría extender el estudio al tratamiento de corrientes que contengan diferentes mezclas de compuestos organoclorados.
- ✓ Los efluentes gaseosos industriales contienen frecuentemente aire como constituyente mayoritario, por lo que sería interesante llevar a cabo el estudio de soluciones capaces de separar el O₂ de la corriente contaminada como paso previo a la aplicación de la HDC.
- ✓ El gran efecto sobre la estabilidad presentado por el carbón activo utilizado como soporte en los catalizadores Pt/C, indica la importancia del estudio en profundidad de las características del mismo y de su interacción con la fase activa para desarrollar un catalizador óptimo para el proceso de HDC.

NOMENCLATURA

NOMENCLATURA

A	Clorometano	
BCP	Válvula de regulación de presión	
c.n.	Condiciones normales, 273,15 K y 1 atm	
C2	Compuestos orgánicos de dos átomos de carbono	
C4	Compuestos orgánicos de cuatro átomos de carbono	
CC	Carbón de Chemviron	
CE	Carbón de Erkimia	
CFC	Compuestos Clorofluorocarbonados	
CM	Carbón de Merck	
D	Dispersión metálica	(%)
DCM	Diclorometano	
DFT	Density Functional Theory, Teoría Funcional de Densidad	
DRX	Difracción de Rayos X	
E	Estequiometría de adsorción del CO sobre el metal	
E _a	Energía de activación aparente	(kJ.mol ⁻¹)
F _{A0}	Caudal molar inicial de clorometano	(mol.h ⁻¹)
<i>fcc</i>	face centered cubic, estructura cristalina cúbica centrada en las caras	
FIC	Controlador de flujo	
FID	Detector de ionización de llama	

H ₂ /DCM	Relación molar de hidrógeno respecto a diclorometano	
HAADF	High Angular Annular Dark Field, Detector de campo oscuro anular de alto ángulo	
HDC	Hidrodecloración catalítica	
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente	
k'	Constante de velocidad aparente de pseudo-primer orden	(L.kg ⁻¹ .h ⁻¹ ,c.n)
k ₀	Factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius	(kg.h.mol ⁻¹)
k ₁	Constante cinética directa de la etapa de adsorción del clorometano sobre el centro activo	(kg.h.mol ⁻¹)
k ₋₁	Constante cinética inversa de la etapa de adsorción de clorometano sobre el centro activo	(kg.h.mol ⁻¹)
k ₂	Constante cinética directa de la etapa de transformación del clorometano en producto de reacción sobre el centro activo	(kg.h.mol ⁻¹)
k ₋₂	Constante cinética inversa de la etapa de transformación de clorometano en producto de reacción sobre el centro activo	(kg.h.mol ⁻¹)
k ₃	Constante cinética directa de la etapa de desorción del producto desde el centro activo	(kg.h.mol ⁻¹)
k ₋₃	Constante cinética inversa de la etapa de desorción del producto desde el centro activo	(kg.h.mol ⁻¹)

k_{Ads}	Constante del modelo de LHHW con la adsorción del clorometano como etapa controlante, corresponde a $k_1 \cdot [L]$	(kg.h.mol ⁻¹)
K_{Ads}	Constante de equilibrio de la etapa de adsorción del clorometano sobre el centro activo	
K_D	Constante de equilibrio de la etapa de desorción del producto desde el centro activo	
K_D'	Inversa de la constante de equilibrio de la etapa de desorción del producto desde el centro activo ($1/ K_D$)	
k_d	Constante del modelo de LHHW con la desorción de productos como etapa controlante ($k_3 \cdot K_q \cdot K_{Ads} \cdot [L]$)	(kg.h.mol ⁻¹)
k_q	Constante del modelo de LHHW con la reacción química como etapa controlante, corresponde a $k_2 \cdot K_{Ads} \cdot [L]$	(kg.h.mol ⁻¹)
K_q	Constante de equilibrio de la etapa de transformación de clorometano en producto de reacción sobre el centro activo	
K_S	Agrupación de constantes del modelo de LHHW con la adsorción del clorometano como etapa controlante, corresponde a ($K'_D/K_q + K'_D$)	
K_Z	Agrupación de constantes del modelo de LHHW con la desorción de productos como etapa controlante, corresponde a $K_{Ads} + K_q \cdot K_{Ads}$	
l	Centro activo libre	
MCM	Monoclorometano	
n_{accs}	Moles de átomos de metal accesibles a los reactantes	
n_t	Moles totales de átomos de metal contenidos en el catalizador	

P	Productos de reacción
PdCECl-1,0	Catalizador con 1,0% en peso de Pd preparado con el precursor PdCl_2 sobre carbón activo de Erkimia
PdCEN-1,0	Catalizador con 1,0% en peso de Pd preparado con el precursor $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ sobre carbón activo de Erkimia
PIC	Controlador de presión
PtCCCl-1,0	Catalizador con 1,0% en peso de Pt preparado con el precursor $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre carbón activo de Chemviron
PtCECl-0,5	Catalizador con 0,5% en peso de Pt preparado con el precursor $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre carbón activo de Erkimia
PtCECl-1,0	Catalizador con 1,0% en peso de Pt preparado con el precursor $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre carbón activo de Erkimia
PtCECl-1,5	Catalizador con 1,5% en peso de Pt preparado con el precursor $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre carbón activo de Erkimia
PtCECl-2,0	Catalizador con 2,0% en peso de Pt preparado con el precursor $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre carbón activo de Erkimia
PtCMCl-1,0	Catalizador con 1,0% en peso de Pt preparado con el precursor $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre carbón activo de Merck
Py-GC/MS	Pirolisis súbita (flash) acoplado a GC/MS
R	Constante universal de los gases $(8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
r^2	Coefficiente de correlación
r_{Ads}	Velocidad de la etapa de adsorción del clorometano sobre el centro activo $(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$

r_D	Velocidad de la etapa de desorción del producto desde el centro activo	(mol.kg ⁻¹ .h ⁻¹)
RhCECl-1,0	Catalizador con 1,0% en peso de Rh preparado con el precursor RhCl ₃ sobre carbón activo de Erkimia	
R_i	Rendimiento del compuesto i	
r_q	Velocidad de la etapa de transformación del clorometano sobre el centro activo	
RuCECl-1,0	Catalizador con 1,0% en peso de Ru preparado con el precursor RuCl ₃ sobre carbón activo de Erkimia	
S_{BET}	Superficie específica obtenida mediante el método BET	(m ² .g ⁻¹)
$\Sigma\chi^2$	Suma de residuos al cuadrado	
Si	Selectividad hacia el compuesto i	(%)
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy, Microscopía electrónica de Transmisión y Barrido	
SWV	Válvula de seis vías	
T	Temperatura	(°C, K)
τ	Tiempo espacial	(kg.h.mol ⁻¹)
TCD	Detector de conductividad térmica	
TCE	Tricloroetileno	
TCM	Cloroformo	
TIC	Controlador de temperatura	
TOF	Turnover frequency	(h ⁻¹)
TPD	Desorción a temperatura programada	

TPO	Oxidación a temperatura programada
TPR	Reducción a temperatura programada
TTCE	Tetracloroetileno
TTCM	Tetracloruro de Carbono
u.a.	Unidades arbitrarias
V_{gas}	Volumen de gas quimisorbido en condiciones normales $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}, \text{c.n.})$
$V_{\text{gas}}^{\text{M}}$	Volumen molar del gas en condiciones normales $(22,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \text{c.n.})$
ω_{cat}	Masa de catalizador (kg)
x_{A}	Conversión de clorometano
X_{A}	Conversión de clorometano $(\%)$
XEDS	Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
$(-r_{\text{A}})$	Velocidad de desaparición del clorometano $(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$
*	Asociado a una especie orgánica indica que ésta se encuentra adsorbida en la superficie del catalizador
[L]	Número total de centros activos en el catalizador

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

AHN, B. S., et al. A Study on the Hydrodechlorination Reaction of Dichlorodifluoromethane Over Pd/AlF₃ Catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, MAR 23, 1996, vol. 106, no. 1-2, pp. 83-91. ISSN 1381-1169.

AMORIM, C.; and KEANE, M. A. Effect of Surface Acid Groups Associated with Amorphous and Structured Carbon on the Catalytic Hydrodechlorination of Chlorobenzenes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, MAY, 2008, vol. 83, no. 5, pp. 662-672. ISSN 0268-2575.

ARISTIZABAL, B., et al. Screening of Pd and Ni Supported on Sol-Gel Derived Oxides for Dichloromethane Hydrodechlorination. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, NOV 15, 2004, vol. 222, no. 1-2, pp. 189-198. ISSN 1381-1169.

ATSDR. *Reseña Toxicológica De Los Cloruro De Metileno*. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública: , 2000.

ATSDR. *Reseña Toxicológica Del Clorometano*. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública: , 1998.

ATSDR. *Reseña Toxicológica Del Cloroformo*. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública: , 1997.

BABU, N. Seshu, et al. Influence of Particle Size and Nature of Pd Species on the Hydrodechlorination of Chloroaromatics: Studies on Pd/TiO₂ Catalysts in Chlorobenzene Conversion. *Catalysis Today*, 3/15, 2009, vol. 141, no. 1-2, pp. 120-124. ISSN 0920-5861.

BAE, J. W., et al. Hydrodechlorination of CCl₄ Over Pt/Al₂O₃: Effects of Platinum Particle Size on Product Distribution. *Applied*

Catalysis A-General, FEB 10, 2003, vol. 240, no. 1-2, pp. 129-142. ISSN 0926-860X.

BAE, J. W., et al. Hydrodechlorination of CCl₄ Over Pt/gamma-Al₂O₃ - Effects of Reaction Pressure and Diluent Gases on Distribution of Products and Catalyst Stability. *Applied Catalysis A-General*, SEP 3, 2001, vol. 217, no. 1-2, pp. 79-89. ISSN 0926-860X.

BAE, Jong Wook; LEE, Jae Sung and LEE, Kyung Hee. Hydrodechlorination of CCl₄ Over Pt/gamma-Al₂O₃ Prepared from Different Pt Precursors. *Applied Catalysis A-General*, JAN, 2008, vol. 334, no. 1-2, pp. 156-167. ISSN 0926-860X.

BLANCO, J.; ALVAREZ, E. and KNAPP, C. Adsorption and Catalysis for Reduction of Pollution by Organochlorine Compounds. *Química e Industria*, 1999, vol. 46(1), pp. 13-21.

BONAROWSKA, M., et al. Hydrodechlorination of CCl₂F₂ (CFC-12) Over Pd-Au/C Catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, DEC 10, 2001a, vol. 35, no. 1, pp. 13-20. ISSN 0926-3373.

BONAROWSKA, M., et al. Hydrodechlorination of CCl₂F₂ (CFC-12) Over Silica-Supported Palladium-Gold Catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, FEB 26, 2001b, vol. 30, no. 1-2, pp. 187-193. ISSN 0926-3373.

BONAROWSKA, M.; MALINOWSKI, A. and KARPINSKI, Z. Hydrogenolysis of C-C and C-Cl Bonds by Pd-Re/Al₂O₃ Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 11/5, 1999, vol. 188, no. 1-2, pp. 145-154. ISSN 0926-860X.

BONAROWSKA, M., et al. Pd-Au/Sibunit Carbon Catalysts: Characterization and Catalytic Activity in Hydrodechlorination of Dichlorodifluoromethane (CFC-12). *Journal of Catalysis*, JUL 25, 2002, vol. 209, no. 2, pp. 528-538. ISSN 0021-9517.

BONAROWSKA, Magdalena, et al. Hydrodechlorination of Tetrachloromethane on Alumina- and Silica-Supported Platinum Catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, AUG 31, 2010, vol. 99, no. 1-2, pp. 248-256. ISSN 0926-3373.

BONAROWSKA, Magdalena; RAROG-PILECKA, Wioletta and KARPINSKI, Zbigniew. The use of Active Carbon Pretreated at 2173K as a Support for Palladium Catalysts for Hydrodechlorination Reactions. *Catalysis Today*, JUL, 2011, vol. 169, no. 1, pp. 223-231. ISSN 0920-5861.

BONNY, R.; LENFANT, C. and THYRION, F. C. Catalytic Oxidation and Decomposition of CH_2Cl_2 on Supported CrO_3 at Low Temperature. *International Journal of Environmental Studies*, 1997, vol. 53(1/2), pp. 75-85.

BUERES, Ruben F., et al. Performance of Carbon Nanofibres, High Surface Area Graphites, and Activated Carbons as Supports of Pd-Based Hydrodechlorination Catalysts. *Catalysis Today*, FEB 26, 2010, vol. 150, no. 1-2, pp. 16-21. ISSN 0920-5861.

CALVO, L. *Empleo De Carbones Activos Como Soportes Catalíticos Para La Hidrodechloración De Clorofenoles En Aguas*. Madrid: , 2004.

CHAKRABORTY, D., et al. Dehalogenative Oligomerization of Dichlorodifluoromethane Catalyzed by Activated Carbon-Supported Pt-Cu Catalysts: Effect of Cu to Pt Atomic Ratio. *Catalysis Today*, FEB 15, 2004, vol. 88, no. 3-4, pp. 169-181. ISSN 0920-5861.

CHEN, Jixiang, et al. Influence of Supports on Structure and Performance of Nickel Phosphide Catalysts for Hydrodechlorination of Chlorobenzene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, APR 15, 2009, vol. 48, no. 8, pp. 3812-3819. ISSN 0888-5885.

CHEN, Nan, et al. Kinetic and Theoretical Study of the Hydrodechlorination of $\text{CH}_4\text{-xCl}_x$ ($x=1-4$) Compounds on Palladium.

Langmuir, NOV 2, 2010, vol. 26, no. 21, pp. 16615-16624. ISSN 0743-7463.

CHOI, H. C., et al. Effects of Pt Precursors on Hydrodechlorination of Carbon Tetrachloride Over Pt/Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, MAR, 1997, vol. 166, no. 2, pp. 284-293. ISSN 0021-9517.

CHOI, H. C., et al. Hydrodechlorination of Carbon Tetrachloride Over Pt/MgO. *Journal of Catalysis*, JUL, 1996, vol. 161, no. 2, pp. 790-797. ISSN 0021-9517.

COBO, Martha I.; CONESA, Juan A. and DE CORREA, Consuelo Montes. The Effect of NaOH on the Liquid-Phase Hydrodechlorination of Dioxins Over Pd/gamma-Al₂O₃. *Journal of Physical Chemistry A*, SEP 18, 2008, vol. 112, no. 37, pp. 8715-8722. ISSN 1089-5639.

CONCIBIDO, Neil C., et al. Deactivation and Reactivation of Pd/C Catalyst used in Repeated Batch Hydrodechlorination of PCE. *Applied Catalysis B-Environmental*, FEB 8, 2007, vol. 71, no. 1-2, pp. 64-69. ISSN 0926-3373.

COQ, B., et al. Conversion Under Hydrogen of Dichlorodifluoromethane Over Supported Palladium Catalysts. *Journal of Catalysis*, MAY, 1993, vol. 141, no. 1, pp. 21-33. ISSN 0021-9517.

CORTÉS, A.; and SEOANE, J. L. Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene Over Nickel-Tungsten Mixed Oxides. *Journal of Catalysis*, 1974, vol. 34, no. 1, pp. 7-12. ISSN 0021-9517.

COX, P. A. *The Electronic Structure and Chemistry Solids Cap.3*. Oxford Univ. Press, 1987.

CREYGHTON, E. J., et al. Vapor-Phase Hydrodehalogenation of Chlorobenzene Over Platinum/h-Bea Zeolite. *Applied Catalysis A-*

General, AUG 3, 1995, vol. 128, no. 2, pp. 275-288. ISSN 0926-860X.

DE LA FUENTE, D.; and MARTÍN, F. Optimización De Sistemas De Destrucción De VOCs. *Ingeniería Química*, 1998, vol. 30 (345), pp. 151-158.

DE MIGUEL, S. R., et al. Preparation of Pt Catalysts Supported on Activated Carbon Felts (ACF). *Applied Catalysis A-General*, JUN 10, 2002, vol. 232, no. 1-2, pp. 237-246. ISSN 0926-860X.

DE PEDRO, Zahara M. *Hidrodecloración De Diclorometano En Fase Gas Con Catalizadores De Pd/Carbón Activo.* , 2007.

DE PEDRO, Zahara M., et al. Hydrodechlorination of Dichloromethane with a Pd/AC Catalyst: Reaction Pathway and Kinetics. *Applied Catalysis B: Environmental*, 7/20, 2010, vol. 98, no. 1-2, pp. 79-85. ISSN 0926-3373.

DE PEDRO, Zahara M., et al. Gas-Phase Hydrodechlorination of Dichloromethane at Low Concentrations with palladium/carbon Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, NOV 8, 2006, vol. 45, no. 23, pp. 7760-7766. ISSN 0888-5885.

DE SOUZA, A. G. F., et al. Hydrodechlorination of Carbon Tetrachloride Over PtNaX Zeolite: Deactivation Studies. *Catalysis Today*, OCT 30, 2005, vol. 107-08, pp. 493-499. ISSN 0920-5861.

DING, Errun, et al. Novel One Step Preparation of Silica Supported Pd/Sr and Pd/Ba Catalysts Via an Organometallic Precursor: Application in Hydrodechlorination and Hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, OCT 15, 2008, vol. 294, no. 1-2, pp. 51-60. ISSN 1381-1169.

DODSON, D. A.; and RASE, H. F. Methylene-Chloride from Chloroform by Hydrochlorination. *Industrial & Engineering*

Chemistry Product Research and Development, 1978, vol. 17, no. 3, pp. 236-240. ISSN 0196-4321.

DRELINKIEWICZ, A., et al. Polyaniline Stabilized Highly Dispersed Pt Nanoparticles: Preparation, Characterization and Catalytic Properties. *Reactive & Functional Polymers*, AUG, 2009, vol. 69, no. 8, pp. 630-642. ISSN 1381-5148.

DUNN, Russell F.; and EL-HALWAGI, Mahmoud M. *Design of Cost-Effective VOC-Recovery Systems*. TVA Dept. of Econ. Devp. and EPA Center for Waste Reduction: Tennessee Valley Authority, 1996.

DUNN, Russell F.; and EL-HALWAGI, Mahmoud M. Optimal Design of Multicomponent VOC Condensation Systems. *Journal of Hazardous Materials*, 7, 1994, vol. 38, no. 1, pp. 187-206. ISSN 0304-3894.

FIGOLI, N. S., et al. Modification of the Properties and Sulfur Resistance of a Pd/sio₂ Catalyst by La Addition. *Journal of Catalysis*, AUG, 1995, vol. 155, no. 1, pp. 95-105. ISSN 0021-9517.

FIGUEIREDO, JL, et al. Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons. *Carbon*, 1999, vol. 37, no. 9, pp. 1379-1389. ISSN 0008-6223.

FINOCCHIO, E., et al. Studies on the Catalytic Dechlorination and Abatement of Chlorided VOC: The Cases of 2-Chloropropane, 1,2-Dichloropropane and Trichloroethylene RID A-1095-2008. *Catalysis Today*, JUL 3, 2002, vol. 75, no. 1-4, pp. 263-267. ISSN 0920-5861.

FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice Hall International, 1998.

FORNI, Paolo; PRATI, Laura and ROSSI, Michele. Catalytic Dehydrohalogenation of Polychlorinated Biphenyls Part II: Studies

on a Continuous Process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 12/5, 1997, vol. 14, no. 1-2, pp. 49-53. ISSN 0926-3373.

GAUR, Ankur, et al. Landfill Gas (LFG) Processing Via Adsorption and Alkanolamine Absorption. *Fuel Processing Technology*, JUN, 2010, vol. 91, no. 6, pp. 635-640. ISSN 0378-3820.

GOLDBERG, E. D. Halogenated Hydrocarbons: Past, Present and Near-Future Problems. *Sci. Total Environ.*, 1991, vol. 100, pp. 17-28.

GOMEZ-QUERO, Santiago; CARDENAS-LIZANA, Fernando and KEANE, Mark A. Effect of Metal Dispersion on the Liquid-Phase Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol Over Pd/Al₂O₃. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, SEP 17, 2008, vol. 47, no. 18, pp. 6841-6853. ISSN 0888-5885.

GOMEZ-SAINERO, L. M. *Estudio De La Hidrodecloracion De Tetrachloruro De Carbono Para La Obtencion De Cloroformo En Fase Liquida Con Catalizadores De Paladio Sobre Carbon*. Madrid: , 1997.

GOMEZ-SAINERO, L. M., et al. Hydrodechlorination of Carbon Tetrachloride to Chloroform in the Liquid Phase with Metal-Supported Catalysts. Effect of the Catalyst Components. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, AUG, 2000, vol. 39, no. 8, pp. 2849-2854. ISSN 0888-5885.

GOMEZ-SAINERO, L. M.; SEOANE, X. L. and ARCOYA, A. Hydrodechlorination of Carbon Tetrachloride in the Liquid Phase on a Pd/carbon Catalyst: Kinetic and Mechanistic Studies. *Applied Catalysis B-Environmental*, OCT 22, 2004, vol. 53, no. 2, pp. 101-110. ISSN 0926-3373.

GOMEZ-SAINERO, L. M., et al. Liquid-Phase Hydrodechlorination of CCl₄ to CHCl₃ on Pd/carbon Catalysts: Nature and Role of Pd Active Species. *Journal of Catalysis*, JUL 25, 2002, vol. 209, no. 2, pp. 279-288. ISSN 0021-9517.

GONZALEZ SANCHEZ, Carlos Andes; MAYA PATINO, Cristian Orlando and DE CORREA, Consuelo Montes. Catalytic Hydrodechlorination of Dichloromethane in the Presence of Traces of Chloroform and Tetrachloroethylene. *Catalysis Today*. Gramado, BRAZIL ed., SEP 17-22, 2006; APR-JUN, 2008, vol. 133, pp. 520-525. ISSN 0920-5861.

GONZALEZ, Carlos A., et al. Hydrodechlorination of Light Organochlorinated Compounds and their Mixtures Over Pd/TiO₂-Washcoated Minimonoliths. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, MAR 18, 2009, vol. 48, no. 6, pp. 2826-2835. ISSN 0888-5885.

GONZALEZ, Carlos Andres; BUSTAMANTE, Felipe and MONTES DE CORREA, Consuelo. Catalytic Hydrodechlorination of Dichloromethane, Chloroform and Tetrachloroethylene. *Revista Facultad De Ingenieria, Universidad De Antioquia*, 2006, vol. 38, pp. 73-87. ISSN 0120-6230.

HAYES, W. J.; and LAWS, E. R. *Handbook of Pesticide Toxicology*. San Diego: Academic Press, 1991.

HEINRICHS, Benoît, et al. Palladium–silver sol–gel Catalysts for Selective Hydrodechlorination of 1,2-Dichloroethane into Ethylene: IV. Deactivation Mechanism and Regeneration. *Journal of Catalysis*, 11/15, 2003, vol. 220, no. 1, pp. 215-225. ISSN 0021-9517.

JIUN-HORNG, Tsai, et al. Adsorption Characteristics of Acetone, Chloroform and Acetonitrile on Sludge-Derived Adsorbent, Commercial Granular Activated Carbon and Activated Carbon Fibers. *Journal of Hazardous Materials*, JUN 15, 2008, vol. 154, no. 1-3, pp. 1183-1191. ISSN 0304-3894.

JU MOON, Dong, et al. Deactivation of Pd Catalysts in the Hydrodechlorination of Chloropentafluoroethane. *Applied Catalysis A: General*, 3/13, 1998, vol. 168, no. 1, pp. 159-170. ISSN 0926-860X.

JUJJURI, S., et al. Synthesis and Characterization of Novel Silica-Supported Pd/Yb Bimetallic Catalysts: Application in Gas-Phase Hydrodechlorination and Hydrogenation. *Journal of Catalysis*, APR 25, 2006, vol. 239, no. 2, pp. 486-500. ISSN 0021-9517.

JUSZCZYK, W.; MALINOWSKI, A. and KARPINSKI, Z. Hydrodechlorination of CCl₂F₂ (CFC-12) Over Gamma-Alumina Supported Palladium Catalysts. *Applied Catalysis A-General*, JAN 8, 1998, vol. 166, no. 2, pp. 311-319. ISSN 0926-860X.

KARPINSKI, Z.; EARLY, K. and DITRI, J. L. Catalytic Hydrodechlorination of 1,1-Dichlorotetrafluoroethane by Pd/Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, DEC, 1996, vol. 164, no. 2, pp. 378-386. ISSN 0021-9517.

KEANE, M. A.; PARK, C. and MENINI, C. Structure Sensitivity in the Hydrodechlorination of Chlorobenzene Over Supported Nickel. *Catalysis Letters*, MAY, 2003, vol. 88, no. 1-2, pp. 89-94. ISSN 1011-372X.

KEANE, Mark A. Supported Transition Metal Catalysts for Hydrodechlorination Reactions. *Chemcatchem*, MAY, 2011, vol. 3, no. 5, pp. 800-821. ISSN 1867-3880.

KENNES, C.; and THALASSO, F. Waste Gas Biotreatment Technology RID E-1403-2011. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, AUG, 1998, vol. 72, no. 4, pp. 303-319. ISSN 0268-2575.

KIELY, G. *Ingeniería Ambiental. Fundamentos, Entornos, Tecnologías y Sistemas De Gestión*. Madrid: Mc Graw Hill, 1999.

KIM, S. Y., et al. Hydrodechlorination of Tetrachloromethane Over Supported Pt Catalysts. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, NOV 7, 1995, no. 21, pp. 2169-2170. ISSN 0022-4936.

KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. New York: J. Wiley, 1986.

KNAPP, C. Procesos Para La Reducción De Emisiones Gaseosas De Compuestos Organoclorados. *Programa Iberoamericano De Ciencia y Tecnología Para El Desarrollo CYTED*, 1998, pp. 61-68.

KOVALCHUK, V. I.; and D'ITRI, J. L. Catalytic Chemistry of Chloro- and Chlorofluorocarbon Dehalogenation: From Macroscopic Observations to Molecular Level Understanding. *Applied Catalysis A-General*, SEP 10, 2004, vol. 271, no. 1-2, pp. 13-25. ISSN 0926-860X.

KULKARNI, P. P., et al. Hydrodechlorination of Dichlorodifluoromethane on Carbon-Supported Group VIII Noble Metal Catalysts. *Catalysis Letters*, 1999, vol. 61, no. 3-4, pp. 161-166. ISSN 1011-372X.

LEGAWIEC-JARZYNA, M., et al. Hydrodechlorination of Chloroalkanes on Supported Platinum Catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, APR, 2006, vol. 87, no. 2, pp. 291-296. ISSN 0133-1736.

LEGAWIEC-JARZYNA, M., et al. Hydrodechlorination of Dichlorodifluoromethane, Carbon Tetrachloride and 1,2-Dichloroethane Over Pt/Al₂O₃ Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, DEC 15, 2004a, vol. 224, no. 1-2, pp. 171-177. ISSN 1381-1169.

LEGAWIEC-JARZYNA, M., et al. Hydrodechlorination Over Pd-Pt/Al₂O₃ Catalysts - A Comparative Study of Chlorine Removal from Dichlorodifluoromethane, Carbon Tetrachloride and 1,2-Dichloroethane. *Applied Catalysis A-General*, SEP 10, 2004b, vol. 271, no. 1-2, pp. 61-68. ISSN 0926-860X.

LEWANDOWSKI, D. A. *Design of Thermal Oxidation Systems for Volatile Organic Compounds*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2000.

LINGAIAH, N., et al. Vapour Phase Catalytic Hydrodechlorination of Chlorobenzene Over Ni-Carbon Composite Catalysts RID F-6056-2010. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, NOV 6, 2000, vol. 161, no. 1-2, pp. 157-162. ISSN 1381-1169.

LIPPENS, BC; LINSEN, BGand DEBOER, JH. Studies on Pore Systems in Catalysts .1. the Adsorption of Nitrogen - Apparatus and Calculation. *Journal of Catalysis*, 1964, vol. 3, no. 1, pp. 32-37. ISSN 0021-9517.

LIU, Ying, et al. In Situ Raman Study on the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Over Rh/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ Catalysts. *Journal of Catalysis*, 6/10, 2008, vol. 256, no. 2, pp. 192-203. ISSN 0021-9517.

LOKTEVA, E. S., et al. Formation of C-1-C-5 Hydrocarbons from CCl₄ in the Presence of Carbon-Supported Palladium Catalysts. *Kinetics and Catalysis*, NOV-DEC, 2000, vol. 41, no. 6, pp. 776-781. ISSN 0023-1584.

LOPEZ, E.; ORDONEZ, S.and DIEZ, F. V. Deactivation of a Pd/Al₂O₃ Catalyst used in Hydrodechlorination Reactions: Influence of the Nature of Organochlorinated Compound and Hydrogen Chloride. *Applied Catalysis B-Environmental*, JAN 10, 2006, vol. 62, no. 1-2, pp. 57-65. ISSN 0926-3373.

LOPEZ, E., et al. Kinetic Study of the Gas-Phase Hydrogenation of Aromatic and Aliphatic Organochlorinated Compounds using a Pd/Al₂O₃ Catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, FEB 28, 2003, vol. 97, no. 1-3, pp. 281-294. ISSN 0304-3894.

MAKKEE, M., et al. Development of a Satisfactory Palladium on Activated Carbon Catalyst for the Selective Hydrogenolysis of CCl₂F₂ (CFC-12) into CH₂F₂ (HFC-32). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 9/15, 1998, vol. 134, no. 1-3, pp. 191-200. ISSN 1381-1169.

MALINOWSKI, A.; LOMOT, D. and KARPINSKI, Z. Hydrodechlorination of CH_2Cl_2 Over Pd/ γ -Al₂O₃. Correlation with the Hydrodechlorination of CCl_2F_2 (CFC-12). *Applied Catalysis B-Environmental*, NOV 9, 1998, vol. 19, no. 2, pp. L79-L86. ISSN 0926-3373.

MARTINO, Misael, et al. Hydrodechlorination of Dichloromethane, Trichloroethane, Trichloroethylene and Tetrachloroethylene Over a Sulfided Ni/Mo- γ -Alumina Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 4/5, 1999, vol. 20, no. 4, pp. 301-307. ISSN 0926-3373.

MICHAEL, J. V., et al. Thermal Decomposition of Carbon Tetrachloride. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, vol. 97, no. 9, pp. 1914-1919. ISSN 0022-3654.

MORATO, A., et al. Conversion Under Hydrogen of Dichlorodifluoromethane and Chlorodifluoromethane Over Nickel Catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, NOV 1, 1999, vol. 23, no. 2-3, pp. 175-185. ISSN 0926-3373.

MORENO-CASTILLA, C., et al. Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments. *Langmuir*, 11/01; 2011/11, 1995, vol. 11, no. 11, pp. 4386-4392. ISSN 0743-7463.

MORI, T., et al. Formation of Higher Hydrocarbons from Chloromethanes Via Hydrodechlorination Over Pd/SiO₂ Catalyst. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, JUL, 2002, vol. 45, no. 4, pp. 256-259. ISSN 1346-8804.

MORI, T.; YASUOKA, T. and MORIKAWA, Y. Hydrodechlorination of 1,1,2-Trichloro-1,2,2-Trifluoroethane (CFC-113) Over Supported Ruthenium and Other Noble Metal Catalysts. *Catalysis Today*, FEB 15, 2004, vol. 88, no. 3-4, pp. 111-120. ISSN 0920-5861.

MOULIJN, J. A., et al. Selective Hydrogenolysis of CCl_2F_2 into CH_2F_2 Over Palladium on Activated Carbon Kinetic Mechanism and Process Design. *Catalysis Today*, JUN 25, 2000, vol. 59, no. 3-4, pp. 221-230. ISSN 0920-5861.

NIOSH. *Pocket Guide to Chemical Hazards*. Cincinnati, E.E.U.U.: NIOSH Publications Dissemination, 2005.

NOELKE, C. J.; and RASE, H. F. Improved Hydrodechlorination Catalysis - Chloroform Over Platinum-Alumina with Special Treatments. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1979, vol. 18, no. 4, pp. 325-328. ISSN 0196-4321.

OHNISHI, R.; WANG, W. L. and ICHIKAWA, M. Selective Hydrodechlorination of Cfc-113 on Bi-Modified and Ti-Modified Palladium Catalysts. *Applied Catalysis A-General*, JUN 9, 1994, vol. 113, no. 1, pp. 29-41. ISSN 0926-860X.

OMAR, Salama, et al. Density Functional Theory Analysis of Dichloromethane and Hydrogen Interaction with Pd Clusters: First Step to Simulate Catalytic Hydrodechlorination. *Journal of Physical Chemistry C*, JUL 28, 2011, vol. 115, no. 29, pp. 14180-14192. ISSN 1932-7447.

ORDONEZ, S.; DIEZ, E. and SASTRE, H. Hydrodechlorination of Tetrachloroethylene Over Vanadium-Modified $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts. *Catalysis Letters*, 2001a, vol. 72, no. 3-4, pp. 177-182. ISSN 1011-372X.

ORDONEZ, S.; DIEZ, F. V. and SASTRE, H. Characterisation of the Deactivation of Platinum and Palladium Supported on Activated Carbon used as Hydrodechlorination Catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, MAY 4, 2001b, vol. 31, no. 2, pp. 113-122. ISSN 0926-3373.

ORDONEZ, S.; SASTRE, H. and DIEZ, F. V. Hydrodechlorination of Aliphatic Organochlorinated Compounds Over Commercial Hydrogenation Catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, FEB 21, 2000, vol. 25, no. 1, pp. 49-58. ISSN 0926-3373.

ORDONEZ, S.; SASTRE, H. and DIEZ, FV. Thermogravimetric Determination of Coke Deposits on Alumina-Supported Noble Metal Catalysts used as Hydrodechlorination Catalysts. *Thermochimica Acta*, NOV 22, 2001, vol. 379, no. 1-2, pp. 25-34. ISSN 0040-6031.

ORDONEZ, Salvador, et al. Carbon Nanofibre-Supported Palladium Catalysts as Model Hydrodechlorination Catalysts. *Journal of Catalysis*, MAY 25, 2010, vol. 272, no. 1, pp. 158-168. ISSN 0021-9517.

PRATI, L.; and ROSSI, M. Reductive Catalytic Dehalogenation of Light Chlorocarbons. *Applied Catalysis B-Environmental*, NOV 1, 1999, vol. 23, no. 2-3, pp. 135-142. ISSN 0926-3373.

RAMOS, ALD, et al. Characterization of Carbon Supported Palladium Catalysts: Inference of Electronic and Particle Size Effects using Reaction Probes. *Applied Catalysis A-General*, DEC 8, 2004, vol. 277, no. 1-2, pp. 71-81. ISSN 0926-860X.

RIBEIRO, F. H., et al. Structure Insensitivity and Effect of Sulfur in the Reaction of Hydrodechlorination of 1,1-Dichlorotetrafluoroethane (CF₃-CFCI₂) Over Pd Catalysts. *Journal of Catalysis*, JUN 10, 1998, vol. 176, no. 2, pp. 352-357. ISSN 0021-9517.

RIECK, J. S.; and BELL, A. T. Studies of the Interactions of H-2 and Co with Silica-Supported and Lanthana-Supported Palladium. *Journal of Catalysis*, 1985, vol. 96, no. 1, pp. 88-105. ISSN 0021-9517.

ROMANMARTINEZ, M. C., et al. Structure Sensitivity of CO₂ Hydrogenation Reaction Catalyzed by Pt/carbon Catalysts. *Langmuir*, JAN 24, 1996, vol. 12, no. 2, pp. 379-385. ISSN 0743-7463.

SAI PRASAD, P. S., et al. Microwave Irradiation: An Effective Method for the Preparation of Low Dispersed Pd/Al₂O₃ Catalysts used in the Hydrodechlorination of CCl₂F₂ to CH₂F₂. *Catalysis Letters*, 2000, vol. 66, no. 4, pp. 201-204. ISSN 1011-372X.

SCHOENMAKER-STOLK, M. C., et al. The Catalytic-Hydrogenation of Benzene Over Supported Metal-Catalysts .1. Gas-Phase Hydrogenation of Benzene Over Ruthenium-on-Silica. *Applied Catalysis*, JAN 15, 1987, vol. 29, no. 1, pp. 73-90. ISSN 0166-9834.

SEOANE, J. L.; BOUTRY, P. and MONTARNAL, R. Ethylene Oxidation to Acetic-Acid with Pd-V₂O₅ Catalysts .2. Kinetics of the Catalytic Reaction. *Journal of Catalysis*, 1980, vol. 63, no. 1, pp. 191-200. ISSN 0021-9517.

SILVESTRE-ALBERO, J., et al. Modification of the Catalytic Behaviour of Platinum by Zinc in Crotonaldehyde Hydrogenation and Iso-Butane Dehydrogenation. *Applied Catalysis A-General*, SEP 18, 2005, vol. 292, pp. 244-251. ISSN 0926-860X.

SIMONOV, P. A., et al. Influence of an Interaction of PdCl₂ with Carbon Support on State and Catalytic Properties of Pd/C Catalysts. *Preparation of Catalysts VI - Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, 1995, vol. 91, pp. 977-987. ISSN 0-444-82078-7.

SONE, Hiroaki, et al. Affinity-Based Elimination of Aromatic VOCs by Highly Crystalline Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Talanta*, FEB 15, 2008, vol. 74, no. 5, pp. 1265-1270. ISSN 0039-9140.

SPROULL, R. L. *Modern Physics: The Quantum Physics of Atoms, Solids and Nuclei*. New York: J. Willey & Sons, 1994.

TABOADA, Carmen Diaz, et al. Preparation, Characterization and Catalytic Properties of Carbon Nanofiber-Supported Pt, Pd, Ru Monometallic Particles in Aqueous-Phase Reactions. *Applied*

Catalysis B: Environmental, 7/15, 2009, vol. 89, no. 3-4, pp. 375-382. ISSN 0926-3373.

TANCREDE, M., et al. The Carcinogenic Risk of some Organic Vapors Indoors - a Theoretical Survey. *Atmospheric Environment*, 1987, vol. 21, no. 10, pp. 2187-2205. ISSN 1352-2310 ER.

U.S. EPA. *Needs for Eleven TRI Organic Chemical Groups*. Washington DC, E.E.U.U.: , 1991.

URBANO, F. J.; and MARINAS, J. M. Hydrogenolysis of Organohalogen Compounds Over Palladium Supported Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, SEP 10, 2001, vol. 173, no. 1-2, pp. 329-345. ISSN 1381-1169.

VAN DER AVERT, P.; and WECKHUYSEN, B. M. Low-Temperature Catalytic Destruction of CCl₄, CHCl₃ and CH₂Cl₂ Over Basic Oxides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, vol. 6, no. 22, pp. 5256-5262. ISSN 1463-9076.

VILELLA, I. M.; DE MIGUEL, S. R. and SCENZA, O. A. Study of the Performance of Pt Catalysts Supported on Activated Carbon Felt and Granular Carbon for Nitrobenzene Hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, NOV 15, 2005a, vol. 114, no. 1-3, pp. 33-38. ISSN 1385-8947.

VILELLA, I. M. J., et al. Catalytic Performance in Citral Hydrogenation and Characterization of PtSn Catalysts Supported on Activated Carbon Felt and Powder. *Applied Catalysis A-General*, MAR 18, 2005b, vol. 281, no. 1-2, pp. 247-258. ISSN 0926-860X.

WEISS, A. H.; GAMBHIR, B. S. and LEON, R. B. Hydrodechlorination of Carbon Tetrachloride. *Journal of Catalysis*, 1971, vol. 22, no. 2, pp. 245. ISSN 0021-9517 ER.

WEISS, A. H.; VALINSKI, S. and ANTOSHIN, G. V. Hydrodechlorination and Oligomerization of Carbon-Tetrachloride

Over Nickel-Y Zeolites. *Journal of Catalysis*, 1982, vol. 74, no. 1, pp. 136-143. ISSN 0021-9517.

WIERSMA, A., et al. Process for the Selective Hydrogenolysis of CCl₂F₂ (CFC-12) into CH₂F₂ (HFC-32). *Catalysis Today*, JAN 29, 1996a, vol. 27, no. 1-2, pp. 257-264. ISSN 0920-5861.

WIERSMA, A., et al. *Process Development for the Selective Hydrogenolysis of CCl₂F₂ (CFC-12) into CH₂F₂ (HFC-32)*. . HIGHTOWER, JW, et al eds., BALTIMORE, MD ed. , JUN 30-JUL 05, 1996, 1996b. ISBN 0-444-81947-9.

YONEDA, Tetsuya; TAKIDO, Toshioand KONUMA, Kenji. Hydrodechlorination Reactivity of Para-Substituted Chlorobenzenes Over platinum/carbon Catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, MAR 16, 2007, vol. 265, no. 1-2, pp. 80-89. ISSN 1381-1169.

YUAN, Guang, et al. Silica- and Titania-Supported Ni-Au: Application in Catalytic Hydrodechlorination. *Journal of Catalysis*, APR 25, 2007, vol. 247, no. 2, pp. 256-268. ISSN 0021-9517.